

Photochemische Untersuchungen an Amidin-N-Oxiden und verwandten Systemen

Inaugural-Dissertation

**zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

von

**Ulrich Grigo
aus Woinen/Ostpr.**

Marburg/Lahn 1974

Photochemische Untersuchungen an Amidin-N-Oxiden und verwandten Systemen

Inaugural-Dissertation

**zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

von

**Ulrich Grigo
aus Woinen/Ostpr.**

Marburg/Lahn 1974



Von dem Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

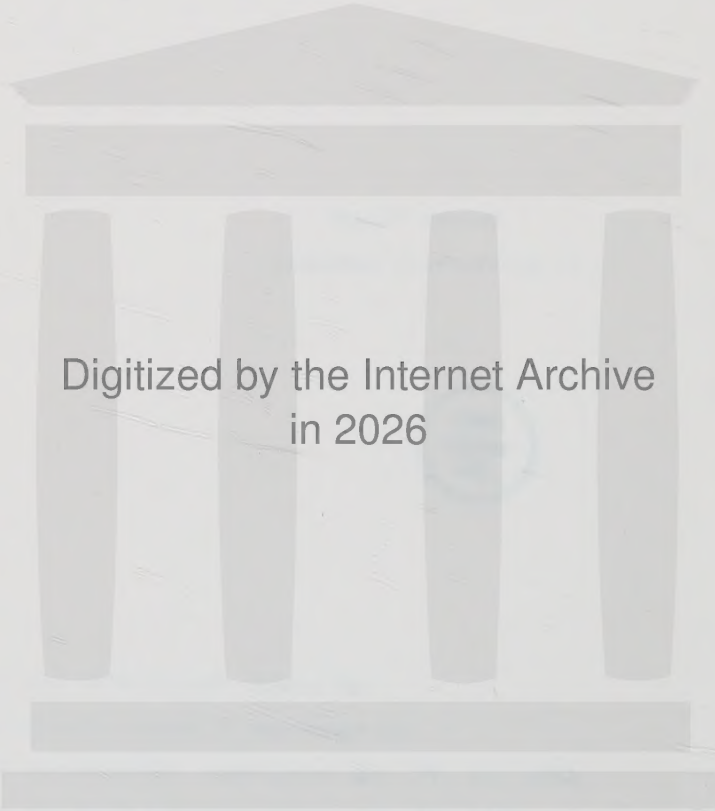
als Dissertation angenommen am: 27. 11. 1974

Tag der mündlichen Prüfung: 18. 12. 1974

Berichterstatter: Professor Dr.H.G.Aurich

Mitberichterstatter: Professor Dr.H.Perst

Meinen Eltern
in Dankbarkeit gewidmet!



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552328_0029

Allgemeiner Hinweis:

In der vorliegenden Arbeit sind die Verbindungen durchlaufend mit doppelt unterstrichenen arabischen Zahlen bezeichnet.

Die hochgestellten Zahlen beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit.

In den Formelbildern wurde als Abkürzung für eine tert.-Butylgruppe das Symbol $\text{—}\text{C}(\text{CH}_3)_3$ verwendet.

Anstelle der bisher üblichen Bezeichnung Nitroxide wird jetzt der systematische Name Aminyl-oxide verwandt (IUPAC - Regeln C-81.2 und B-5).

Inhaltsverzeichnis

A	<u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
B	<u>Photochemische Untersuchungen an acyclischen Amidin-N-oxiden</u>	5
B 1	Synthese der acyclischen Amidin-N-oxide <u>1a</u> - <u>1d</u>	5
B 2	Spektroskopische Daten der acyclischen Amidin-N-oxide <u>1a</u> - <u>1d</u>	5
B 2.1	Elektronenspektren	6
B 2.2	NMR-Spektren	12
B 2.3	IR-Spektren	17
B 2.4	Zusammenfassung der spektroskopischen Messungen	24
B 3	Belichtung der acyclischen Amidin-N-oxide <u>1a</u> bis <u>1d</u> in verschiedenen Lösungsmitteln	25
B 3.1	Die Oxaziridin-Bildung	29
B 3.2	Folgereaktionen der 3-Amino-oxaziridine <u>5</u>	33
B 3.3	Die Nitren-Bildung	38
B 3.4	Die Amidin-Bildung	43
B 3.5	Die Amidinyloxid-Bildung	49
B 3.6	Doppelbindungs-isomere Amidin-N-oxide	52
B 4	Belichtung der acyclischen Amidin-N-oxide <u>1a</u> - <u>1c</u> in Gegenwart von CCl ₄	54
B 4.1	Bildungsweise und Identifizierung des Hydrochlorids <u>1aD.HCl</u>	59
C	<u>Bestrahlung der Amidinyloxide <u>2a</u> und <u>2b</u> in verschiedenen Lösungsmitteln</u>	63
C 1	Synthese der Amidinyloxide	63
C 2	Elektronenspektren der Amidinyloxide <u>2a</u> und <u>2b</u>	64
C 3	Bestrahlung der Amidinyloxide <u>2a</u> und <u>2b</u> in verschiedenen Lösungsmitteln	68

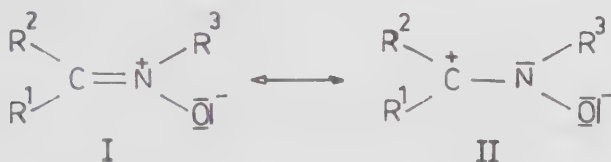
C 3.1	Die Rückreaktion zum Amidin-N-oxid	70
C 3.2	Die Carbodiimid-Bildung (β -Spaltung)	74
C 3.3	Die Entstehung des N-tert.-Butyl-phenoxy- formamidins <u>10</u>	75
C 3.4	Zerfallsreaktionen der Amidinyloxide (α -Spaltung)	81
D	<u>Photochemische Untersuchungen an [3-Oxo-indolinyli-</u> <u>liden-(2)]amin-N-oxiden <u>57</u> und [2-Oxo-indolinyli-</u> <u>den-(3)]amin-N-oxiden <u>58</u></u>	85
D 1	Synthese der Verbindungen <u>57</u> , <u>58</u> und <u>59</u>	86
D 2	Spektroskopische Untersuchungen an den cyclischen Nitronen <u>57</u> , <u>58</u> und <u>59</u>	87
D 2.1	Elektronenspektren	87
D 2.2	NMR-Spektren	91
D 2.3	IR-Spektren	92
D 3	Belichtung der cyclischen Nitrone <u>58a</u> - <u>58d</u>	96
D 3.1	Die Oxaziridin-Bildung	99
D 3.2	Die Isomerisierung von <u>58a</u>	103
D 3.3	Die Chinazolin-2.4-dion- und Isatin- bzw. Nitren- Bildung	108
D 3.4	Die Phenylimino-4.1-benzoxazin-2-on-Bildung (<u>68c</u>)	111
D 3.5	Weitere Photoreaktionen der cyclischen 3-Nitrone <u>58a</u> - <u>58d</u>	114
D 4	Bestrahlung der cyclischen Amidin-N-oxide <u>57a-c</u>	115
D 4.1	Die Oxaziridin-Bildung	117
D 4.2	Folgereaktionen der 2-Spiro-oxaziridine <u>74a-c</u>	118
D 4.3	Die Amidin-(Isatin-2-imin-)-Bildung	120
D 4.4	Bestrahlung von <u>57a</u> in Methanol	121
D 4.5	Radikalbildung bei der Bestrahlung der cyclischen Amidin-N-oxide <u>57a-c</u>	123

D 5	Vergleich im photochemischen Verhalten zwischen den cyclischen Amidin-N-oxiden <u>57a-c</u> und den cyclischen Nitronen <u>58a-d</u>	124
F	<u>Zusammenfassung</u>	130
F	<u>Experimenteller Teil</u>	134
F 1	Vorbemerkungen	134
F 2	Durchführung der Bestrahlungen	135
F 3	Herstellung der Radikal-Lösungen	137
F 4	Darstellung der Substanzen	138
F 4.1	Darstellung der Amidin-N-oxide <u>1a</u> - <u>1d</u> und der Hydrochloride <u>1a.HCl</u> und <u>1b.HCl</u>	139
F 4.2	N-tert.-Butyl-N'-phenyl-formamidin <u>7a</u> bzw. <u>7b</u>	141
F 4.3	Harnstoffe <u>6a</u> bzw. <u>6b</u> und <u>6d</u>	142
F 4.4	N-tert.-Butyl-N'-phenyl-carbodiimid <u>9</u>	143
F 4.5	Bekannte Produkte bei Bestrahlung der Amidin- N-oxide <u>1a</u> - <u>1d</u>	144
F 4.6	Umsetzung von N-Phenylimido-äthylester <u>36</u> mit O-Triphenylmethylhydroxylamin <u>37</u>	145
F 4.7	N-tert.-Butyl-N'-phenyl-benzamidin <u>7c</u>	146
F 4.8	Bestrahlung des N ¹ -tert.-Butyl-N ² -biphenyl- formamidin-N ² -oxids <u>1d</u> in Aceton	147
F 4.9	Bestrahlung des Amidinyloxids <u>2b</u> in Benzol	147
F 4.10	Bestrahlung des N ¹ -Phenyl-N ² -tert.-butyl- formamidin-N ² -oxids <u>1a</u> in Cyclohexen	149
F 4.11	Bestrahlung des N ¹ -Phenyl-N ² -tert.-butyl- formamidin-N ² -oxids <u>1a</u> in Gegenwart von CCl ₄	150
F 4.12	Bestrahlung des N ¹ -Phenyl-N ² -tert.-butyl- benzamidin-N ² -oxids <u>1c</u> in Gegenwart von CCl ₄	150

F 4.13	Darstellung der [3-Oxo-indolinylden-(2)]-amin- N-oxide <u>57a</u> - <u>57d</u> und der [2-Oxo-indolinylden-(3)]- N-oxide <u>58a</u> - <u>58d</u>	151
F 4.14	Isolierung des Spiro-oxaziridins <u>64a</u>	153
F 4.15	3-Methylimino-1-methyl-isatin <u>69</u>	154
F 4.16	Darstellung der Chinazolin-2,4-dione <u>67a</u> - <u>67d</u> und <u>75a</u>	154
F 4.17	Darstellung der 3,1-Benzoxazin-4-one <u>76a</u> - <u>76c</u> und des Chinazolin-2,4-dions <u>75b</u>	156
F 4.18	Phenylimino-4,1-benzoxazin-2-on <u>68c</u>	158
F 4.19	Darstellung und Nachweis der cyclischen Amidine <u>79a</u> - <u>79c</u>	159
F 4.20	N ¹ -(2-carbomethoxy)phenyl-N ² -tert.-butyl-form- amidin-N ² -oxid <u>84a</u>	160
	<u>Literaturverzeichnis</u>	161

A Einleitung und Problemstellung

Nitrone zeichnen sich durch ein polares Strukturelement aus, das vor allem durch zwei mesomere Grenzstrukturen I und II beschrieben werden kann ¹⁾²⁾:



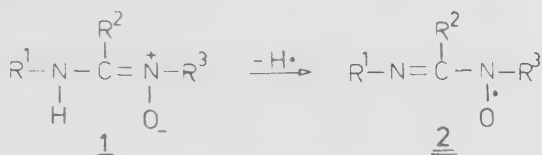
Im Gegensatz zu den aliphatischen N-Oxiden, bei denen die positive Ladung auf dem N-Oxid-Stickstoff lokalisiert ist, trägt in den Nitronen auch das α -C-Atom eine positive Partialladung (Grenzstruktur II), dessen Größe stark von der Art der Substituenten R^1, R^2 und R^3 abhängt.

Wie die polare Struktur der Nitrone erwarten läßt, zeichnen sie sich durch erhöhte chemische Reaktivität aus. So addieren Nitrone leicht Verbindungen mit aktivierten Doppelbindungen ³⁾, Cyanwasserstoff ¹⁾, Grignard-Reagentien ¹⁾ und Schwefelkohlenstoff ⁴⁾. Weiterhin wirken sie auf Schwefeldioxid ⁵⁾ und Triphenylphosphin ^{6a)6b)} oxidierend.

Schon um die Jahrhundertwende wurde erkannt, daß Nitrone lichtempfindlich sind ⁷⁾. 1910 fand Alessandri ⁸⁾, daß α, N -Diphenylnitron bei Belichtung neben anderen Produkten Benzanilid bildet.

Eine systematische Untersuchung der Photochemie der Nitrone setzte jedoch erst in den letzten fünfzehn Jahren ein. Aus den Forschungsergebnissen mehrerer Arbeitsgruppen wie Splitter

Nitrone, bei denen R^1 oder R^2 einen α -Amino-Substituenten darstellt, sind bis jetzt photochemisch noch nicht untersucht worden. Nitrone dieser Art, die besser als Amidin-N-oxide bezeichnet werden, sind vor allem von H.G. Aurich dargestellt worden ¹⁹⁾²⁰⁾. Sie lassen sich leicht zu in Lösung relativ stabilen Amidinyloxiden oxidieren ²⁰⁾.

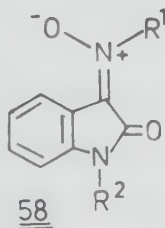
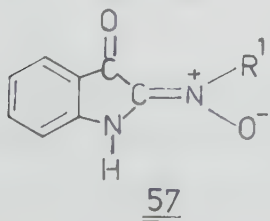


Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Beobachtung, daß sich Lösungen einiger dieser Amidin-N-oxide schon im Tageslicht verfärbten. Es lag daher nahe, eine ausführliche Untersuchung der Photochemie der Amidin-N-oxide durchzuführen. Besonders interessierte in diesem Zusammenhang der Einfluß des α -Amino-Substituenten auf die Photochemie der Nitrone.

Zunächst wurden zwei Vertreter dieser Verbindungsklasse (1a : R^1 = Phenyl, R^2 = H, R^3 = tert.-Butyl; 1b : R^1 = tert.-Butyl, R^2 = H, R^3 = Phenyl) photochemisch untersucht.

Um jedoch genauere Aussagen über die Mechanismen der Photoreaktionen machen zu können, erwies es sich als notwendig, weitere Vertreter der Amidin-N-oxide zu photolysieren.

Neben einigen acyclischen Amidin-N-oxiden boten sich hierfür auch cyclische Verbindungen an:

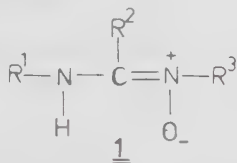


Obwohl die Verbindungen des Typs 58 nicht in die Reihe der Amidin-N-oxide gehören, wurde auch ihr photochemisches Verhalten untersucht und mit dem der zum Teil isomeren Amidin-N-oxide des Typs 57 verglichen.

B Photochemische Untersuchungen an acyclischen Amidin-N-oxiden

B 1 Synthese der acyclischen Amidin-N-oxide 1a bis 1d

Die Photochemie folgender Verbindungen wird in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht:



1a : N¹-Phenyl-N²-tert.-butyl-formamidin-N²-oxid
(R¹ = Phenyl, R² = H, R³ = tert.-Butyl)

1b : N¹-tert.-Butyl-N²-phenyl-formamidin-N²-oxid
(R¹-tert.-Butyl, R² = H, R³ = Phenyl)

1c : N¹-Phenyl-N²-tert.-butyl-benzamidin-N²-oxid
(R¹ = Phenyl, R² = Phenyl, R³ = tert.-Butyl)

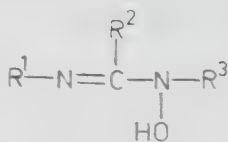
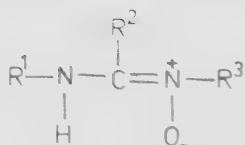
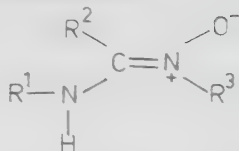
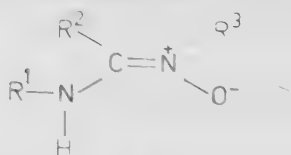
1d : N¹-tert.-Butyl-N²-ortho-biphenyl-formamidin-N²-oxid
(R¹ = tert.-Butyl, R² = H, R³ = ortho-Biphenyl)

Die Amidin-N-oxide 1a²⁰⁾, 1b²⁰⁾ und 1c²¹⁾ werden nach den von H.G.Aurich beschriebenen Verfahren hergestellt. Die Verbindung 1d wird analog²⁰⁾ aus N-tert.-Butyl-methylenamin und ortho-Nitrosobiphenyl synthetisiert.

B 2 Spektroskopische Daten der acyclischen Amidin-N-oxide 1a - 1d

Die Amidin-N-oxide 1a bis 1d können prinzipiell in zwei konfigurationsisomeren Formen (Z und E) auftreten. Grundsätzlich ist außerdem noch ein Gleichgewicht zwischen dem Nitron (N)-

und Hydroxyamidin (H)-Tautomeren möglich.



Nitron (N)

Hydroxyamidin (H)

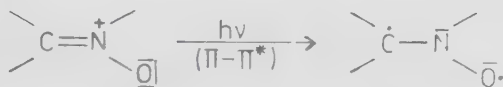
Um festzustellen, in welcher isomeren Form die Amidin-N-oxide vorliegen und welchen Einfluß ein Amino-Substituent auf die Nitron-Gruppierung besitzt, wurden eingehende spektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

B 2.1 Elektronenspektren der Amidin-N-oxide la bis ld

Ueber die Elektronenspektren von Nitronen existieren zum Teil schon sehr ausführliche Analysen und Berechnungen ²²⁾²³⁾, die eindeutig ergeben, daß die längstwellige Bande von α, N -Diaryl- oder α, N -Dialkyl-Nitronen einem erlaubten $\pi-\pi^*$ -Uebergang entspricht. Eine einem $n-\pi^*$ -Uebergang zuzuordnende Absorption konnte experimentell nicht gefunden werden ²²⁾. Auszuschließen ist jedoch nicht, daß sich eine schwache $n-\pi^*$ -Bande unter den intensitätsstarken $\pi-\pi^*$ -Banden verbirgt oder im kurzwelligen Bereich liegt.

In polaren Lösungsmitteln erfährt die längstwellige Bande von Nitronen eine hypsochrome Verschiebung, woraus geschlossen werden kann, daß der Grundzustand des Nitrons polarer als der angeregte Zustand ist. Dieser einer $\pi-\pi^*$ -Anregung scheinbar widersprechende Befund der hypsochromen Verschiebung ist auf eine erhebliche Verringerung der π -Elektronendichte am Sauerstoffatom im angeregten Zustand zurückzuführen ²³⁾.

Weiterhin ergaben Berechnungen ²⁴⁾, daß die π -Bindungsordnung der CN-Bindung im 4π -Elektronensystem der Nitron-Gruppierung im Grundzustand 0.832 und im angeregten Zustand nur 0.275 beträgt, während die π -Bindungsordnung der NO-Bindung im angeregten Zustand nur wenig abnimmt (von 0.445 auf 0.403). Diese Ergebnisse lassen sich grob in folgendem Formelbild zusammenfassen :



Im angeregten Zustand des Nitrons resultiert also eine weniger polare Elektronenverteilung, wodurch sich die stärkere Stabilisierung des Grundzustandes des Nitrons durch polare Lösungsmittel ergibt und sich somit auch die hypsochrome Verschiebung erklären läßt.

Wie Abb.1 zeigt, besitzen alle vier untersuchten Amidin-N-oxide ihre längstwellige, relativ intensitätsstarke Bande (λ_{Max}) im Bereich von 270 - 335 nm. Die hohen Extinktionswerte von 10 000 bis 18 000 im Falle von 1a und 1b (Tabelle 1), die typisch für erlaubte Elektronenübergänge, also $\pi-\pi^*$ -Anre-

gungen ²⁷⁾, sind, berechtigen zur Annahme, daß die längstwellige Absorptionsbande der Amidin-N-oxide ebenfalls einem $\pi-\pi^*$ -Uebergang entspricht. Die etwas niedrigeren ϵ -Werte von lc und ld

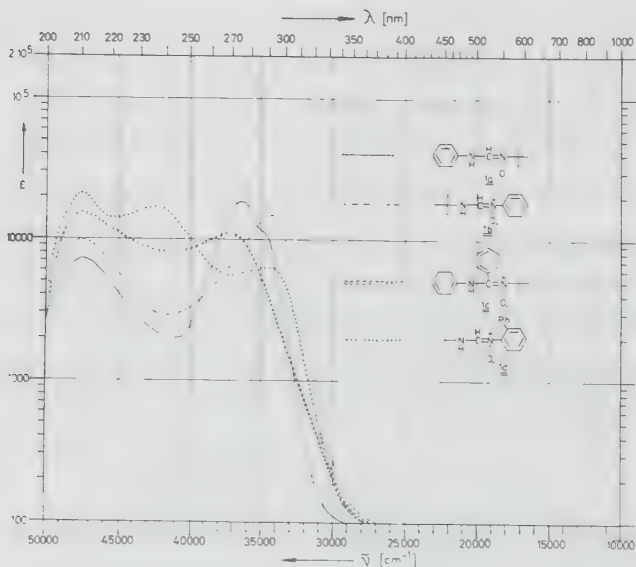


Abb.1 Elektronenspektren der Amidin-N-oxide la - ld in Methanol

sind wahrscheinlich auf sterisch bedingte Verdrillung der Phenylringe zurückzuführen ²⁶⁾.

Wie aus Tabelle 1 weiterhin hervorgeht, wird das längstwellige Maximum (λ_{Max}) auch der Amidin-N-oxide la bis ld beim Uebergang zu polaren Lösungsmitteln relativ stark hypsochrom ver-

	Cyclohexan	Benzol	THF	CHCl ₃	Acetonitril	CH ₃ OH
$E_T^{31} / \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	31.2	34.5	37.4	39.6	46.0	55.5
<u>1a</u>	294.2 (15800)	294.7 (15800)	294.5 (16500)	286.6 (16400)	288.8 (17800)	276.0 (18130)
<u>1aD.HCl</u> ^{I)}	-	-	290.2 (12100)	284.7 (12000)	-	274.6 (15000)
<u>1b</u>	325 ^{II)} (7450)	329.4 (10350)	332 (10200)	310.5 (10500)	320.4 (12600)	290.4 (14400)
	284.1 (7400)	-	-	-	-	-
<u>1c</u>	293 (4450) ^{III)}	-	295 (5700) ^S	-	-	270.1 (11200)
	230 (11900) ^S	-	-	-	-	210.3 (15500)
<u>1d</u>	320 (4500)	-	323 (3900)	-	-	290.0 (6300)
	236.3 (15000)	-	-	-	-	237.9 (16000)
<u>7a/7b</u>	263.8 (12300)	-	263.3 (12400)	-	-	262.6 (13100)
<u>1a.HCl</u>	-	-	260.3 (18000)	257.2 (14500)	-	253.5 (23000)
<u>1b.HCl</u>	-	-	266.3 (15700)	-	257.2 (16000)	259.0 (15500)

I) Die Verbindung 1aD.HCl wird im Kap. B 4.1 näher beschrieben.

II) Tautomerengemisch zwischen Nitron- und Hydroxyamidin-Form

III) S = Schulter

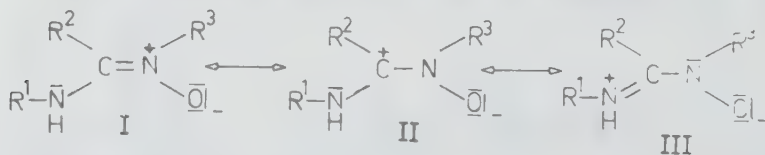
Tabelle 1

λ_{Max} -Werte (in nm) und ξ -Werte (in Klammern) der Amidin-N-oxide 1a bis 1d, des

N-tert.-Butyl-N'-phenyl-formamidins 7a bzw. 7b und der Hydrochloride 1a.HCl, 1aD.HCl und 1b.HCl in verschiedenen Lösungsmitteln

schoben (im Falle des Amidin-N-oxids 1b bis zu 42 nm). Vergleichsweise zeigen α ,N-Dialkylnitronen eine hypsochrome Verschiebung von etwa 12 nm ²²⁾²⁵⁾ und α ,N-Diarylnitronen eine von etwa 8 - 9 nm ²⁶⁾. Offensichtlich ist die Blauverschiebung, die besonders durch H-brückenbildende Lösungsmittel hervorgerufen wird, auf die polare Nitrongruppierung zurückzuführen, die in polaren Lösungsmitteln eine erhebliche Stabilisierung erfährt ²⁶⁾. So läßt sich den Elektronenspektren des N-tert.-Butyl-N'-phenyl-formamidins 7a bzw. 7b und auch denen der Hydrochloride 1a,HCl und 1b,HCl nur eine relativ geringe Blauverschiebung entnehmen. Die starke hypsochrome Verschiebung legt also den Schluß nahe, daß alle vier Amidin-N-oxide als Nitron-Isomere (N) vorliegen. Die Hydroxyamidin-Form (H) sollte eine wesentlich geringere oder überhaupt keine Blauverschiebung zeigen.

Die stärkere Hypsochromie der Amidin-N-oxide 1a bis 1d im Vergleich zu den α -Alkyl- und α -Aryl-Nitronen ist auf den Einfluß des α -Amino-Substituenten zurückzuführen, der eine größere Polarität des Nitrons im Grundzustand durch Mitbeteiligung der Grenzstrukturen II und III bewirkt.



In Cyclohexan besitzt das Elektronenspektrum von 1b neben der Nitronbande bei etwa 325 nm eine zusätzliche Bande bei 284 nm, die sowohl beim Stehenlassen der Lösung im Dunkeln

als auch beim Bestrahlen an Intensität zunimmt. In THF tritt diese Bande nur beim Bestrahlen auf. Versetzt man die Lösung von 1b in Cyclohexan mit nur wenigen Tropfen Isopropanol, so bildet sich das Nitron-Tautomere vollständig zurück, wie am Entstehen einer einzigen Bande im Bereich von 310 nm zu erkennen ist. Ein doppelbindungsisomeres Nitron sollte

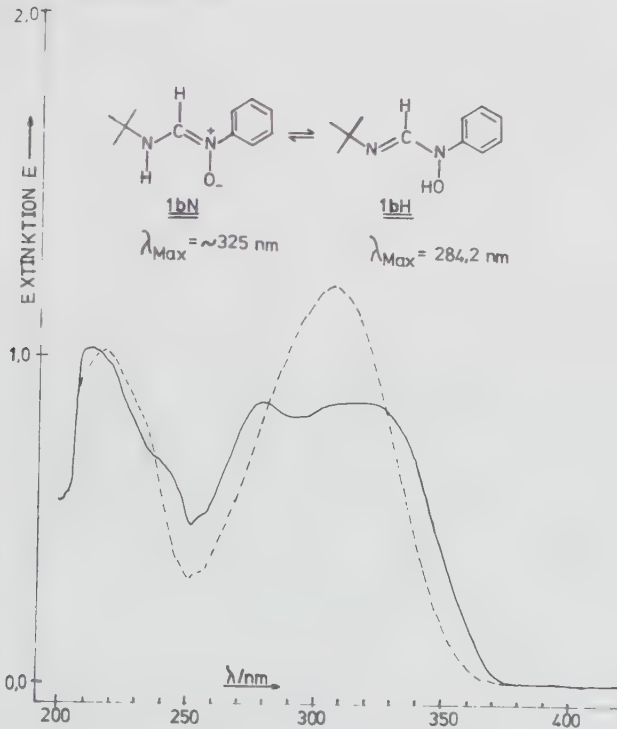
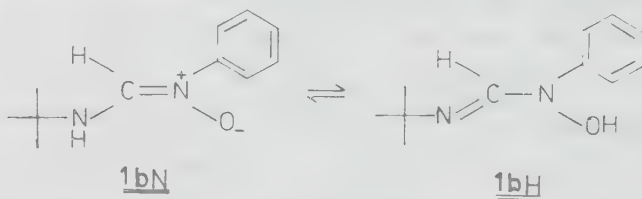


Abb.2 Elektronenspektrum von 1b in Cyclohexan (—)
und in Cyclohexan + wenig Isopropanol (----)

solch ein Verhalten nicht zeigen. Weiterhin wäre auch die Differenz der λ_{Max} -Werte für solch ein Isomeres zu groß ⁴⁶⁾.

Eine häufig bei aliphatischen und acyclischen Nitronen beobachtete Dimerisierung ¹⁾²⁾²⁸⁾ ist unwahrscheinlich, da die Bande bei 284 nm in höheren Konzentrationen nicht mehr auftritt. Solch ein dimeres Produkt sollte auch wesentlich kürzerwellig absorbieren ²⁸⁾. Man kann daher annehmen, daß die zusätzliche Absorption bei 284 nm dem Hydroxyamidin-Tautomer von 1b zuzuordnen ist. Im Falle des Amidin-N-oxids 1b liegt in Cyclohexan also ein thermisch und photochemisch beeinflussbares Gleichgewicht zwischen dem Nitron- und Hydroxyamidin-Tautomeren vor :



Wie schon die starke Blauverschiebung zeigt, besitzt der Sauerstoff in 1b im Vergleich zu 1a, 1c und 1d die größte Basizität, die in einem unpolaren Lösungsmittel voll wirksam wird und das weniger polare Hydroxyamidin-Tautomere 1bH entstehen läßt. Bei Zusatz von Alkohol bildet sich jedoch sofort das stärker polare Nitron 1bN zurück.

B 2.2 NMR-Spektren

Die Kernresonanzspektren der Amidin-N-oxide 1a bis 1d zeigen die für Nitrone typischen Signale und chemischen Verschiebungen. So liegen die δ -Werte der α -C-H-Protonen von 1a und 1b in CDCl₃ bei 7.81 ppm bzw. 7.95 ppm ²⁰⁾²⁹⁾³⁰⁾.

Auffallend jedoch ist die Abnahme der diamagnetischen Abschirmung des α -C-H-Protons mit zunehmender Lösungsmittel-

Lösungsmittel	$E_T/\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	<u>1a</u>	<u>1b</u>
		α -C-H/ppm	α -C-H/ppm
CCl ₄	32.5	7.76	7.92
CDCl ₃	39.1	7.81	7.95
D ₆ -Aceton	42.2	8.09	8.46
CD ₃ OD	55.5	8.20	8.54

Tabelle 2 Chemische Verschiebung (δ -Werte) des α -C-H-Protons von 1a und 1b in verschiedenen Lösungsmitteln

polarität. Der Grund ist auch hier die stärkere Beteiligung der Grenzstrukturen II und III in polaren Lösungsmitteln.

Auch bei tiefen Temperaturen ergeben die NMR-Spektren der Amidin-N-oxide 1a und 1b keinen Hinweis auf das Hydroxyamidin-Tautomere. Unterhalb von -57 °C im Falle von 1a und -31 °C von 1b sieht man eine Dublett-Aufspaltung in CDCl₃, der α -C-H- und N-H-Signale (1a: J = 10 Hz; 1b: J = 12 Hz), die auf einer Kopplung dieser beiden Protonen wegen der verminderten Austauschgeschwindigkeit der aciden Aminoprotonen bei tiefen Temperaturen beruht³²⁾. Diese Dublett-Aufspaltung läßt sich nur mit einer Nitron- und nicht mit einer Hydroxyamidin-Form in Einklang bringen.

Alle vier Amidin-N-oxide 1a - 1d besitzen basische Eigenschaften und lassen sich leicht in die Hydrochloride über-

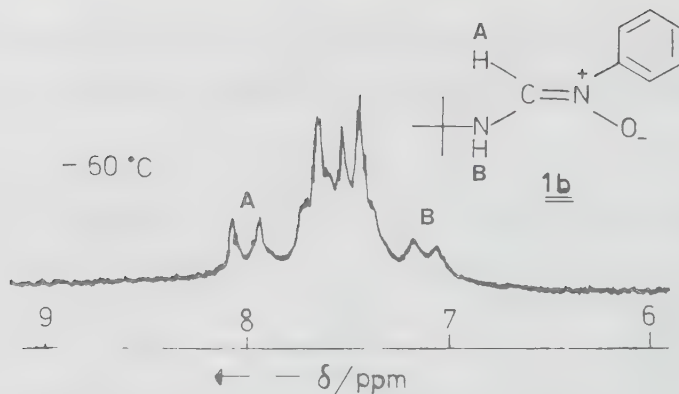
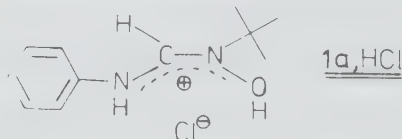


Abb.3 Ausschnitt aus dem NMR-Spektrum von 1b bei -60 °C in CDCl₃,

führen ²⁰⁾. Wie aus den UV-Spektren in Tabelle 1 hervorgeht, liegen die λ_{Max} - und ϵ -Werte der genauer untersuchten Hydrochloride 1a,HCl und 1b,HCl im Bereich derer vom Amidin 7a bzw. 7b, d.h. in den Hydrochloriden liegt eine ähnliche Elektronenverteilung vor wie in den entsprechenden Amidinen. Die Hydrochloride 1a,HCl und 1b,HCl liegen also als Hydroxyamidinium-Kationen vor, in denen die Nitron-Struktur praktisch verloren gegangen ist.



Dieser Strukturvorschlag wird noch durch die NMR-Spektren der Hydrochloride 1a,HCl und 1b,HCl in CDCl₃, oder CDCl₂, unterstützt. So zeigen beide Verbindungen eine Aufspaltung der α -C-H- und N-H-Signale, die auf eine Kopplung zwischen dem α -C-H- und dem N-H-Proton beruht (1a,HCl: J = 12.5 Hz; 1b,HCl: J = 13.5 Hz)

Bei Zugabe von D_2O oder CH_3OD verschwindet diese Kopplung sofort und es erscheint ein nicht aufgespaltenes α -C-H- und N-H-signal (Abb.4). Die für diese relativ große Kopplung

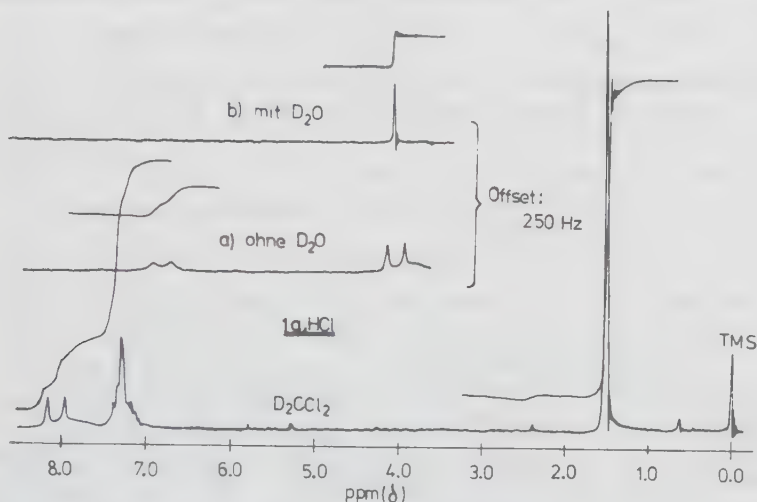


Abb.4 NMR-Spektrum des Hydrochlorids 1a.HCl in D_2CCl_2

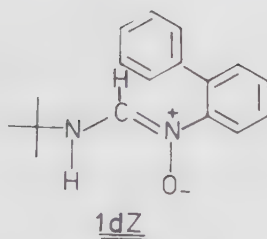
a) ohne D_2O b) mit 1 Tropfen D_2O

notwendige trans-Anordnung der beiden Protonen ³²⁾ wird in den Hydrochloriden schon bei Zimmertemperatur dadurch erreicht, daß der basische Amidin-N-oxid-Sauerstoff, der für den temperaturabhängigen Austausch des aciden N-H-Protons notwendig ist, blockiert ist.

Für das freie Amidin-N-oxid 1b legt das Tautomerengleichgewicht in Cyclohexan eine Z-Konfiguration nahe (Abb.2). Um die absolute Konfiguration des freien Amidin-N-oxids 1a festzulegen, bietet sich der sog. NOE (Nuclear-Overhauser-Effekt) ³²⁾ an. Bei dieser Doppelresonanz-Meßmethode wird 1a in deuterier-

tem Methylenchlorid gegen TMS in einem gut evakuierten und abgeschmolzene NMR-Röhrchen vermessen, wobei das Zusatzfeld a) in einen Bereich weit rechts vom TMS-Signal (ca. 1 kHz) und b) direkt in den Bereich der tert.-Butyl-Gruppe eingestrahlt wird. Jeweils im Fall a) und b) wird das α -C-H-Proton relativ zum Lösungsmittelpeak (Die Probe enthielt etwas nicht-deuteriertes Methylenchlorid.) etwa 10 - 12 mal integriert. Die zueinander gehörenden Integrale werden gemittelt und jeweils der a)-Wert mit dem b)-Wert verglichen. Hierbei ergibt sich eine relative Intensitätserhöhung für das α -C-H-Proton von $25 \pm 5 \%$. Dieser Wert kommt dem von R. Boyd ³³⁾ für das trans- α -p-Nitrophenyl-N-tert.-butyl-nitron gefundenen von $20 \pm 3 \%$ sehr nahe. Da die Intensitätserhöhung dem Abstand des Protons, dessen Integral gemessen wurde, zu den Protonen, in deren Bereich das Zusatzfeld eingestrahlt wurde, proportional ist, entspricht der Wert von $25 \pm 5 \%$ der Z-Form, in der das α -C-H-Proton der tert.-Butyl-Gruppe direkt benachbart ist. Die theoretisch mögliche E-Form sollte einen wesentlich niedrigeren Wert besitzen.

Im NMR-Spektrum von 1d fällt die relativ starke Abschirmung des α -C-H-Protons ($\delta_{\text{DCCl}_3} = 6.80 \text{ ppm}$) im Vergleich zu 1a und 1b (Tabelle 2) auf, die mit induktiven Effekten allein nicht zu erklären ist. Diese starke Hochfeldverschiebung läßt sich nur mit einer Z-Konfiguration in Einklang bringen, denn nur in dieser Anordnung - wie sich auch an einem Dreiding-Modell zeigen läßt - kann der ortho-Phenylring über dem α -C-H-Proton zu liegen kommen, wobei durch die magnetische Anisotropie



des Benzolringes die Verschiebung zu höherem Feld verursacht wird ³²⁾³⁴⁾.

B 2.3 IR-Spektren

Die Amidin-N-oxide 1a bis 1d wurden in Lösung und im festen Zustand (IR/KBr) infrarot-spektrometrisch untersucht (Tabelle 3). Alle vier Amidin-N-oxide zeigen in Lösung eine, bei größeren Konzentrationen im Falle von 1a auch zwei Banden im Bereich von $3180 - 3340 \text{ cm}^{-1}$, die NH-Valenzschwingungen entsprechen ³⁵⁾. Bei höheren Wellenzahlen läßt sich auch bei großer Verdünnung keine weitere Bande nachweisen. Weiterhin besitzen alle vier Amidin-N-oxide zum Teil recht intensive NO-Valenzschwingungen. Das Auftreten der NH- und NO- und das Fehlen der OH-Valenzschwingungen unterstützt die UV- und NMR-spektrometrischen Beweise, daß alle vier Amidin-N-oxide in der Nitron- (N)- und nicht in der Hydroxyamidin-Form(H) vorliegen ³⁶⁾⁴⁰⁾. In Abb.5 sind die Lösungs-IR-Spektren des Amidin-N-oxids 1a und zum Vergleich das des cyclischen Amidin-N-oxids 57a - beide in CCl_4 - aufgeführt. Das cyclische Amidin-N-oxid 57a, das ebenfalls als Nitron vorliegt (Kap. D 2.3), besitzt eine scharfe Bande bei 3413 cm^{-1} (freie NH-Valenzschwingung) und eine verbreiterte bei 3270 cm^{-1} (ge-

N-H

C=N

N-O

Lösgm. bzw. IR/KBr	Konz. mol/l	Wellenzahl cm ⁻¹	Konz. mol/l	Wellenzahl cm ⁻¹	Konz. mol/l	Wellenzahl cm ⁻¹
<u>1a</u>	CCl ₄	ges. Lösg.	10 ⁻³	1642	10 ⁻³	1100
		3304 I)				
		3180 II)				
CHCl ₃	1.7 10 ⁻¹	3326 I)	10 ⁻³	1658	10 ⁻³	1091
IR/KBr	-	3150 (b)	-	1676	-	1088
<u>1aD HCl III)</u>	1.7 10 ⁻¹	3334 I)	-	-	-	-
<u>1aD HCl III)</u>	CHCl ₃		-		-	
IR/KBr	-	3130 (b)	-	1686	-	-
<u>1a HCl</u>	IR/KBr	(sehr breit)	-	1682	-	756 ?
<u>1b</u>	CHCl ₃	3318 I)	-	-	-	-
IR/KBr	-	3320	-	1645	-	1032
<u>1b HCl</u>	IR/KBr	(sehr breit)	-	1685	-	804 ?
<u>1c</u>	CHCl ₃	1.25 10 ⁻¹	-	-	-	-
IR/KBr	-	3220 I) (b)	-	1608/1589 IV)	-	1024/1003 IV)
<u>1d</u>	CHCl ₃	1.12 10 ⁻²	-	-	-	-
IR/KBr	-	3335 I)	-	-	-	-
<u>7a/7b</u>	IR/KBr	3150 (b)	-	1660	-	1026
		3190/3290	-	1657	-	-

b = breite Bande I) Lage der Bande verändert sich nicht beim Verdünnen.

II) schwache breite Bande, verschwindet beim Verdünnen III) siehe Kap. B 4

IV) Zwei intensive Banden, eindeutige Zuordnung nicht möglich

Tabelle 3 Charakteristische IR-Banden der Amidin-N-oxide 1a bis 1d in KBr und in Lösung,
des N-tert.-Butyl-N'-phenyl-formamidins 7a bzw. 7b und der Hydrochloride

1a HCl , 1b HCl und 1aD HCl.

bundene NH-Valenzschwingung). Die NH-Bande bei niederen Wellenzahlen beruht auf intermolekularen Wechselwirkungen, da sie beim Verdünnen wieder verschwindet. Die NH-Valenzschwingung des Amidin-N-oxids 1a, die sich auch beim Verdünnen nicht verändert, ist verbreitert und liegt bei 3304 cm^{-1} . Sie ähnelt somit

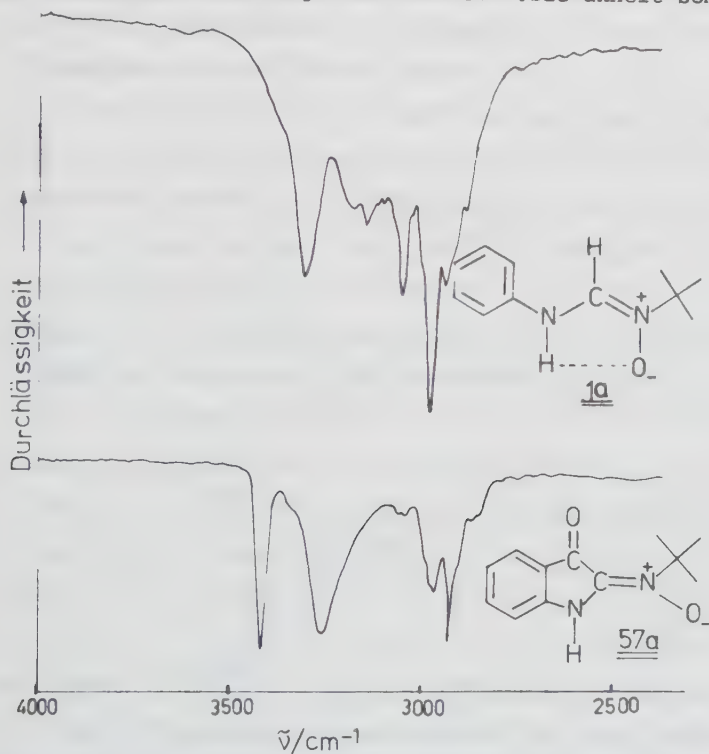
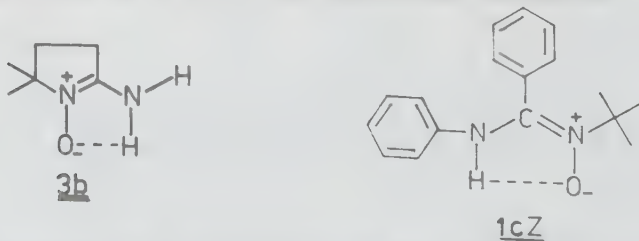


Abb.5 IR-Spektren von 1a und 57a in CCl_4 (ca. $5 \cdot 10^{-3}$ molar)

stärker der gebundenen als der freien NH-Valenzschwingung des cyclischen Amidin-N-oxids 57a. Bei hohen Konzentrationen erscheint im Lösungs-IR-Spektrum von 1a eine weitere schwache

NH-Bande bei 3180 cm^{-1} , die möglicherweise einer durch intermolekulare Wechselwirkung bedingten gebundenen NH-Valenzschwingung entspricht, da sie beim Verdünnen wieder verschwindet. Die NH-Valenzschwingungen der Amidin-N-oxide 1b, 1c und 1d besitzen in Lösung ähnliche Lage und Aussehen wie die von 1a. Ebenso wie bei 1a ist die Lage dieser Schwingungen von der Konzentration unabhängig. Deshalb kann man annehmen, daß alle vier acyclischen Amidin-N-oxide in der Z-Konfiguration vorliegen, die durch intramolekulare H-Brücken stabilisiert wird. Eine ähnliche intramolekulare H-Brücke wurde IR-spektroskopisch auch am 2-Amino-5.5-dimethyl-1-pyrrolin-N-oxid 3b festgestellt ³⁶⁾. Im Amidin-N-oxid 1c ist diese H-Brücke im Vergleich zu 1a, 1b und 1d offenbar am stärksten, da hier die NH-Valenzschwingung bei relativ niedrigen Wellenzahlen (3220 cm^{-1}) und stark verbreitert erscheint.



In den cyclischen Amidin-N-oxiden 57 ist die Nitron-Gruppierung Teil eines im Vergleich zu 3b starrereren Fünfringsystems. Eine intramolekulare H-Brücke ist deshalb offensichtlich nicht mehr möglich.

Die NO-Valenzschwingungen von 1a bis 1d liegen vergleichsweise zu denen der α -Alkyl- und α -Aryl-Nitrone bei niedrigen Wellenzahlen ¹⁾³⁷⁾. Die Zuordnung der Bande erfolgte durch Vergleich der IR-Spektren der Amidin-N-oxide mit denen der ent-

sprechenden Amidine, in denen die charakteristische NO-Valenzschwingung fehlt (Abb.6). Bei 1a und 1b wurde auch der Vergleich mit den IR-Spektren ihrer Hydrochloride 1a.HCl und 1b.HCl herangezogen, in denen die NO-Valenzschwingung zu erheblich niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist, was einer geschwächten NO-Einfachbindung entspricht ³⁷⁾. Ein weiteres sicheres Indiz für die NO-Valenzschwingung ist deren Lösungs- mittelabhängigkeit. So liegt diese Schwingung in dem H-Brücken- bildenden Lösungsmittel Chloroform bei tieferen Wellenzahlen als im unpolaren Tetrachlorkohlenstoff, während die CN-Valenz- schwingung beim Uebergang von CCl₄ zu CHCl₃ ansteigt. Offenbar bewirken auch intermolekulare H-Brücken zum Amidin-N-oxid- Sauerstoff eine Schwächung der NO-Bindung bei gleichzeitiger Stärkung der CN-Bindung ¹⁵⁾. Der Extremfall ist sozusagen in den Hydrochloriden erreicht.

Die NO-Valenzschwingung liegt in den aromatischen N-Oxiden zwischen 1190 und 1350 cm⁻¹ und in den aliphatischen zwischen 940 und 970 cm⁻¹, während sie sich in den α-Alkyl- und α-Aryl- Nitronen (ca. 1150 - 1250 cm⁻¹) und in den acyclischen Ami- din-N-oxiden (ca. 1000 - 1100 cm⁻¹) zwischen diesen Berei- chen bewegt ²⁾³⁶⁻³⁹⁾. Die Lage der NO-Valenzschwingung ist ein Maß für die Bindungsordnung der NO-Bindung, die offenbar in den aromatischen N-Oxiden am größten ist, während sie sich in den Amidin-N-oxiden doch schon merklich der der aliphatischen N-Oxide annähert.

Die Lage der CN- als auch der NO-Valenzschwingung der Nitron- wird einmal von der Art der Substituenten an der Nitron- Gruppierung und zum anderen von dem Ausmaß an H-Brücken zum

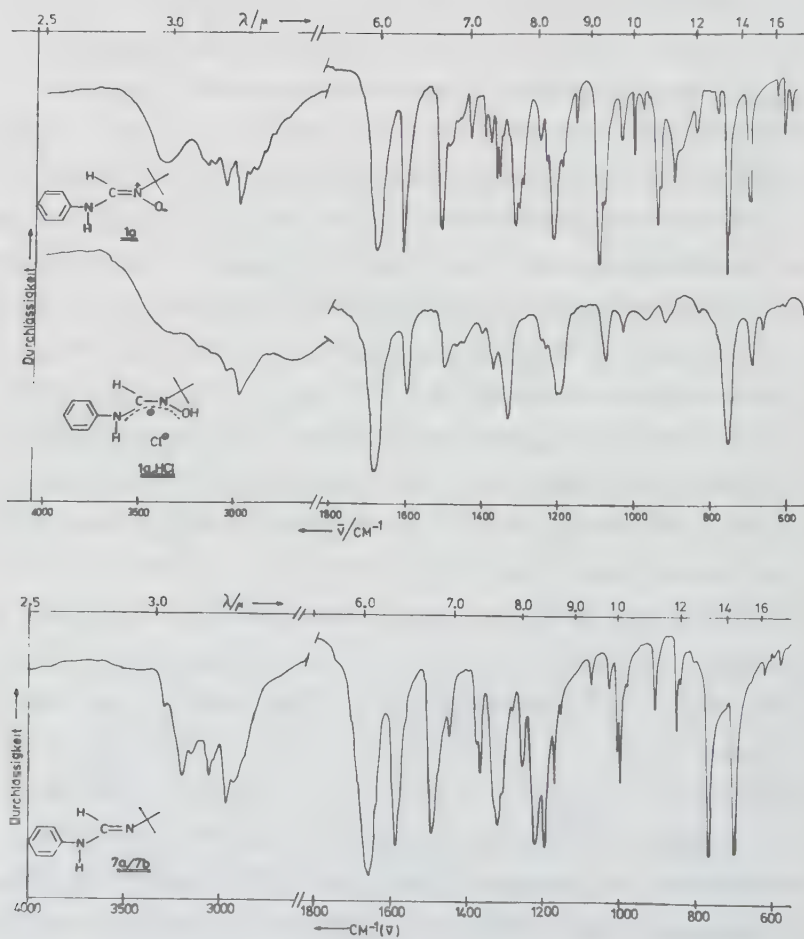
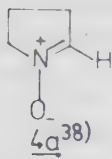


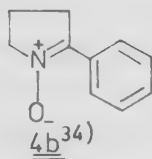
Abb.6 IR-Spektren von 1a, dem Hydrochlorid 1a.HCl und N-tert.-Butyl-N'-phenyl-formamidin 7a bzw. 7b

Nitron-Sauerstoff beeinflusst. So werden beide Schwingungen bei Konjugation des Nitron-Systems mit Aryl-Substituenten zu niederen Wellenzahlen verschoben, während eine NH-Gruppe in α -Position die CN- erhöht, die NO-Valenzschwingung jedoch erniedrigt.



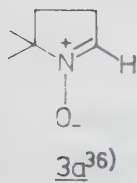
$$\nu_{\text{NO}} = 1253 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CN}} = 1581 \text{ cm}^{-1}$$



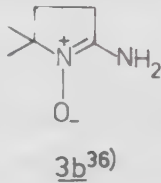
$$\nu_{\text{NO}} = 1225 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CN}} = 1561 \text{ cm}^{-1}$$



$$\nu_{\text{NO}} = 1253 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CN}} = 1579 \text{ cm}^{-1}$$



$$\nu_{\text{NO}} = 1200 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CN}} = 1681 \text{ cm}^{-1}$$

Die gleichen Effekte lassen sich auch, bei der NO-Valenzschwingung in noch viel stärkerem Maße, in den IR-Spektren der Amidin-N-oxide in Tabelle 3 nachweisen. Hier wird die Schwächung der NO- bzw. Stärkung der CN-Valenzschwingung offensichtlich zum Teil durch die intramolekulare H-Brücke bewirkt. Inwieweit ein elektronischer Einfluß durch den Amino-Substituenten gemäß den Grenzformeln II und III (Kap. B 2.1) besteht, läßt sich nicht mit Sicherheit festlegen.

B 2.4 Zusammenfassung der spektroskopischen Messungen

Wie aus den UV- und IR-Spektren hervorgeht, sind die Amidin-N-oxide 1a bis 1d zwar noch als Nitron anzusehen, besitzen aber doch schon merklich aliphatischen N-Oxid-Charakter, was vor allem in der tiefliegenden NO-Valenzschwingungsfrequenz zum Ausdruck kommt. Weiterhin wird durch den α -Amino-Substituenten die Polarität der Nitron-Gruppierung wesentlich erhöht, was sich als starke hypsochrome Verschiebung in den Elektronenspektren der Amidin-N-oxide zu erkennen gibt.

Die Hydrochloride 1a,HCl und 1b,HCl besitzen sehr tiefe NO-Valenzschwingungsfrequenzen und ihre Elektronenspektren ähneln stark denen des N-tert.-Butyl-N'-formamidins 7a bzw. 7b.

Wie die spektroskopischen Untersuchungen (UV, NMR, IR) ergeben, liegen alle vier Amidin-N-oxide 1a - 1d fast ausschließlich in der Nitron-Form (N) vor, was H.G. Aurich auf Grund der IR- und NMR-Spektren einiger Amidin-N-oxide auch angenommen hatte ⁴⁰⁾. Es ist deshalb zu erwarten, daß ihr photochemisches Verhalten dem von α -Alkyl- und α -Aryl-Nitronen ähnelt.

Vers.	Nitron Lösgm.	Konz. Mol/l	N ₂ /O ₂ Filt.	Bestr.-Zt. min	<u>1a</u>	<u>laD, HCl I</u>	<u>5a</u> II	<u>6a</u>	<u>7a</u>	<u>11a</u>	<u>2a</u>	<u>9</u>
							Ox	Ha	Am	Fa	Ra	CD
1	<u>1a</u>	Aceton	N ₂	D	1110	36	-	Sp.	22	28	+	4
2	<u>1a</u>	Benzol	N ₂	D	1200	55	-	5	23	17	+	Sp.
3	<u>1a</u>	Benzol	N ₂	Q	130	17	-	19	37	2	+	2
4	<u>1a</u>	CH ₃ OH	N ₂	Q	1385	60	-	-	25	9	-	-
5	<u>1a</u>	THF	N ₂	D	620	45	+ III	Sp.	14	38	+	Sp.
6 IV)	<u>1a</u>	THF	N ₂	D	720	55	-	2	32	13	+	-
7	<u>1a</u>	THF	N ₂	Q	122	10	-	34	47	Sp.	+	4
8 V)	<u>1a</u>	THF	O ₂	Q	42	Sp.	-	Sp.	20	62	+	-
9	<u>1aD, HCl</u>	THF	N ₂	D	228	-?	62	-	2	22	+	-
10a	<u>1a</u>	Cycloh.	N ₂	D	40	Sp.	-	90	-	Sp.	-	-
10b VI)	<u>1a</u>	Cycloh.	N ₂	Q	160	Sp.	-	Sp.	5	90	-	-
11	<u>1a</u>	Cycloh.	N ₂	Q	14	Sp.	-	Sp.	60	Sp.	-	-
12 VII)	<u>1a</u>	Cycloh.	N ₂	D	450	41	-	-	38	6	+	-
13 VIII)	<u>1a</u>	Cycloh.	N ₂	D	450	13	-	-	31	52	-	-

- I) Hydrochlorid von 1a : 2 Moleküle Amidin-N-oxid 1a auf 1 Molekül HCl, vgl. auch Kap. B 4
- II) Das Amino-Oxaziridin 1a ist wahrscheinlich immer intermediär entstanden, konnte aber nur in einigen Fällen nachgewiesen werden.
- III) Laut UV-Spektrum am Ende der Bestrahlung fast kein Nitron mehr, sondern sehr viel Oxaziridin 1a, das beim Einengen teilweise zum Amidin-N-oxid zurückreagiert.
- V) +4 % 2-Methyl-2-nitropropan, +3 % tert.-Nirtosobutan; NMR-spektrosk. im Rkt.-Gemisch nachgew.
- IV) + 500mg Benzophenon (vor der Bestrahlung zugesetzt)
- VI) Das nach 40 min Bestr. unter Duran gebildete Oxaziridin 1a (Vers. 10a) wird weiter unter Quarz belichtet. VII) +0.5 % Diäthylamin ; VIII) +0.5 % Triäthylamin

Tabelle 4 Bestrahlungsprodukte (in %) des Amidin-N-oxids 1a

14 II)	$\frac{1b}{Aceton}$	5.0 10 ⁻³	N ₂	D	1310	6	-	2	20	42	+	10	-	8
15 III)	$\frac{1b}{Benzol}$	5.0 10 ⁻³	N ₂	D	712	58	-	Sp.	22	4	+	3	-	4
16	$\frac{1b}{Benzol}$	5.0 10 ⁻³	N ₂	Q	170	39	-	2	44	Sp.	+	Sp.	-	-
17	$\frac{1b}{Benzol}$	5.0 10 ⁻³	O ₂	D	695	70	-	4	7	18	+	Sp.	Sp.	10
18	$\frac{1b}{CH_3OH}$	5.0 10 ⁻³	N ₂	Q	1200	15	-	-	74	5	-	Sp.	-	-
19 III)	$\frac{1b}{THF}$	5.0 10 ⁻³	N ₂	D	955	45	+ IV)	-	20	27	+	7	-	-

20	$\frac{1b}{Cyclohex.}$	1.9 10 ⁻³	N ₂	Q	200	2	8 V)	-	82 VI)	Sp.	+	-	-	-

I)	$\frac{1b}{10}$ = N-tert.-Butyl-N'-phenoxy-formamidin, die Bildungsweise wird im Kap. C 3.4 erläutert.													
II)	+ 3 % Anilin, gaschromatographisch nachgewiesen													
III)	+ geringe Mengen Azoxybenzol, N-Hydroxy-formanilid und o-Hydroxy-azobenzol. Alle drei Substanzen wurden vor allem nach längerem Stehenlassen der bestrahlten, eingeengten Lösung nachgewiesen und auch dünnschichtchromatographisch isoliert. Die beiden ersten Verbindungen sind als basische Hydrolyseprodukte ⁴¹⁾ des Amidin-N-oxids $\frac{1b}{1b}$ aufzufassen, während o-Hydroxy-azobenzol ein Photoprodukt des Azoxybenzols ⁷⁾ darstellt.													
IV)	laut UV-Spektrum Oxaziridin-Bildung													
V)	laut NMR-Spektrum Oxaziridin-Bildung													
VI)	Das N-tert.-Butyl-N'-phenyl-benzamidin $\frac{7c}{7c}$ liegt in der eingeengten, in CDCl ₃ aufgenommenen Reaktionslösung offenbar als Tautomerengemisch vor.													

Tabelle 5 Bestrahlungsprodukte (in %) der Amidin-N-oxide $\frac{1b}{1b}$ und $\frac{1c}{1c}$.

tisierter Substanzen verglichen worden (siehe auch experimentellen Teil). Die Ausbeuten wurden im allgemeinen nach dem Einengen der bestrahlten Lösung NMR-spektroskopisch durch Integration der markanten tert.-Butyl-Signale ermittelt. Da die polare Struktur der Amidin-N-oxide 1a - 1d eine gewisse Lösungsmittelabhängigkeit ihrer Photochemie erwarten läßt, wurden sie in verschiedenen Lösungsmitteln bestrahlt. Die Ergebnisse aus Tabelle 4 und 5 sind in dem Formelschema auf Seite 25 zusammengefaßt. Die einzelnen Reaktionsschritte werden in den folgenden Kapiteln diskutiert.

Dieses Reaktionsschema von S. 25 gilt jedoch nur bedingt für das Amidin-N-oxid 1d. Die zum Teil ganz anders verlaufende Photochemie dieser Verbindung wird in einem gesonderten Kapitel behandelt.

Erklärungen zu Tabelle 4 und 5 :

Spuren (Sp.) : weniger als 2 %

Filter (Filt.) : D = Duran 50 - Glas ; Q = Quarz

+ = Verbindung konnte während der Bestrahlung nachgewiesen werden

5 = Ox = Oxaziridin

6 = Ha = Harnstoff

7 = Am = Amidin

11 = Fa/Ba = Formamid/Benzamid

2 = Ra = Radikal (Amidinyloxid)

9 = CD = Carbodiimid

B 3.1 Die Oxaziridin-Bildung

Wie die Nitronstruktur der Amidin-N-oxide 1a bis 1d erwarten läßt, sollte der erste photochemische Schritt die Isomerisierung zum entsprechenden Oxaziridin 5 sein ⁹⁾⁴²⁾. Verfolgt man UV-spektrometrisch den Bestrahlungsverlauf einer verdünnten Lösung von 1a in THF oder Cyclohexan, so nimmt die Nitron-Konzentration allmählich ab. Gleichzeitig entsteht im kurzwelligen Bereich eine neue Verbindung mit einem Absorptionsmaximum bei 244 nm (Abb.7).

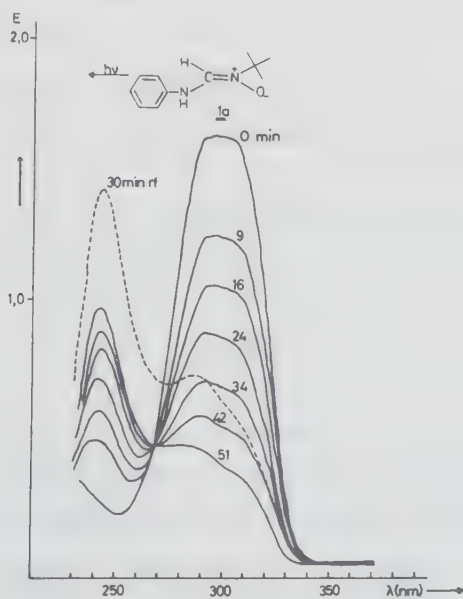


Abb.7 Bestrahlung von 1a in THF; Konz. = $1.17 \cdot 10^{-4}$ mol/l
Filter: Solidex-Glas; Lampe: TQ 150 ; gestrichelte
Linie: bestr.Lösg.30 min unter Rückfluß erhitzt.

Die bestrahlte Lösung wirkt auf angesäuerte KJ-Lösung schwach oxidierend, was als ein typisches Verhalten von Oxaziridinen angesehen wird ⁴³⁾. Ersetzt man die bestrahlte Lösung ein (bei 35 °C), so reagiert ein großer Teil zum Amidin-N-oxid 1a zurück (Tabelle 4, Vers. 5). Erhitzt man die bestrahlte Lösung jedoch, so zerfällt das primäre Photoprodukt überwiegend zu Formanilid 11a (ca. 70 %), das im gleichen Bereich ($\lambda_{\text{Max, THF}} = 243.5 \text{ nm}$, $\epsilon = 15000$), aber mit wesentlich höherem Absorptionskoeffizienten absorbiert (gestrichelte Kurve in Abb. 7), und wahrscheinlich zu tert.-Butylnitren 12a, das sich bis jetzt nicht direkt nachweisen ließ ⁴⁴⁾. Die Rückreaktion zum Amidin-N-oxid 1a findet hierbei nur zu etwa 30 % statt. Belichtet man die bestrahlte Lösung weiter unter Quarz, so findet die Rückreaktion zum Amidin-N-oxid 1a nicht statt, sondern Zerfall in Formanilid 11a, Nitren 12a und Spuren von Formanilid 7a und Harnstoff 6a (Vgl. auch Tabelle 4, Vers. 10).

Was schon die kurzwellige Absorption der neuen Verbindung bei 244 nm ⁹⁾ andeutet, wird durch das chemische Verhalten noch unterstützt, nämlich daß es sich bei dem primären Photoprodukt um das 3-Amino-oxaziridin 5a handelt. Weiterhin läßt das Auftreten des isosbestischen Punktes vermuten, daß eine einheitliche Photoreaktion vorliegt ¹³¹⁾, d.h. Folge- oder Zerfallsreaktionen des Oxaziridins 5a sowie eine cis-trans-Isomerisierung um die CN-Doppelbindung des Nitrons ⁴⁶⁾ 1a sind offenbar nicht eingetreten.

Untersuchungen an mehreren Nitronen haben bewiesen, daß die Photocyclisierung zum Oxaziridin stereospezifisch verläuft ^{33) 47-49)}.

Mit Hilfe der Woodward-Hoffmann-Regeln ⁵⁰⁾, die auch auf Systeme mit Heteroatomen anwendbar sind ⁴⁷⁾, läßt sich die Stereospezifität der Photocyclisierung der Nitrone erklären. Die konzertierte Photocyclisierung des 4 π -Elektronensystems der Nitrone ist disrotatorisch, während die thermische Rückreaktion konrotatorisch verläuft, wobei durch die zwei möglichen konrotatorischen Bewegungen bei der CO-Bindungsspaltung eine Mischung von Z- und E-Nitron entstehen sollte ⁴⁷⁾.

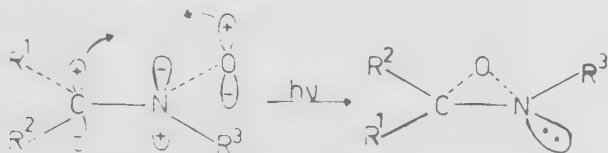
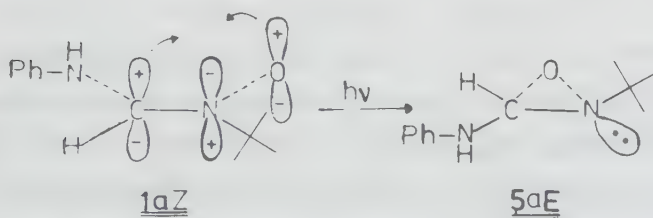


Abb.8 Die disrotatorische Photocyclisierung der Nitrone; eingezeichnet ist das antibindende Molekülorbital.

Wendet man das Orbitalschema in Abb.8 auf die Photocyclisierung des Amidin-N-Oxids 1aZ an, so sollte man das Oxaziridin 5aE erhalten :



$$\lambda_{\text{Max, THF}} = 294,2 \text{ nm}$$

$$\epsilon = 15800$$

$$\lambda_{\text{Max, THF}} = 244,2 \text{ nm}$$

$$\epsilon = 9100$$

Wie aus Tabelle 5 hervorgeht, zeigen die Amidin-N-oxide 1b und 1c ein ähnliches Verhalten beim Belichten wie 1a. Der UV-spektrometrische Bestrahlungsverlauf von 1b ergibt zwar auch ein neues Maximum im kurzwelligen Bereich, jedoch keinen exakten isosbestischen Punkt wie bei 1a. Auf Grund der Photo-

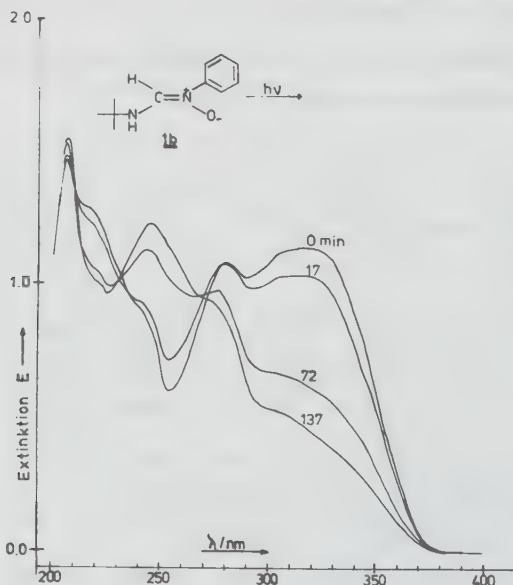


Abb.9 Bestrahlung des Amidin-N-oxids 1b in Cyclohexan, Konz. = $1.74 \cdot 10^{-4}$ mol/l, Filter: Solidex-Glas, Lampe: TQ 150.

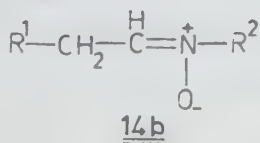
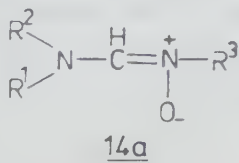
Oxaziridin 5b: $\lambda_{\text{Max, Cyclohex.}} = 247 \text{ nm}$

produkte 11b, 11c und Azobenzol 13b und der kurzwelligen Absorption der bestrahlten Lösungen liegt der Schluß nahe, daß auch bei Belichtung von 1b und 1c intermediär die 3-Amino-oxaziridine 5b und 5c auftreten. Wie aus den UV-Spektren in Abb.9 ersichtlich, ist die Oxaziridin-Bildung (5b) von zwei

weiteren Photoreaktionen, nämlich der Hydroxyamidin- (1bH, λ_{Max} = 284.2 nm) und der Formamidin-Bildung (7b, λ_{Max} = 263.8 nm) überlagert. Ein weiterer Grund für den uneinheitlichen Verlauf der Bestrahlung von 1b gegenüber 1a, ist die größere Instabilität von 2-phenyl-substituierten Oxaziridinen im Vergleich zu 2-alkyl-substituierten, da die ersteren leichter zu Zerfallsreaktionen und Umlagerungen neigen ⁹⁾.

B 3.2 Folgereaktionen der 3-Amino-oxaziridine 5

Die intermediär gebildeten 3-Amino-oxaziridine 5 haben mehrere Möglichkeiten weiterzureagieren. Relativ leicht tritt thermisch und photochemisch eine homolytische Spaltung der NO-Bindung, dem schwächsten Glied im Oxaziridin-Ring ⁹⁾¹⁸⁾⁴⁹⁾⁵¹⁾⁵²⁾, ein, wobei im Falle von 5a Formanilid 11a und möglicherweise tert.-Butylnitren 12a entstehen. Weiterhin reagiert das 3-Amino-oxaziridin 5a vor allem beim Einengen teilweise zum Amidin-N-oxid 1a zurück. Ueberraschend in diesem Zusammenhang ist die relativ große Instabilität des 3-Amino-oxaziridins 5a, obwohl N-tert.-butyl-substituierte Oxaziridine im allgemeinen recht stabil sind ⁹⁾⁴³⁾. Anscheinend bewirkt die Nachbarschaft des 3-Amino-Substituenten bei 5a eine Destabilisierung. Worin dieser Einfluß im einzelnen besteht, sollte sich durch Vergleich mit den Bestrahlungsergebnissen von α -amino-substituierten Amidin-N-oxiden 14a und α -alkyl-substituierten Nitronen 14b klären lassen.

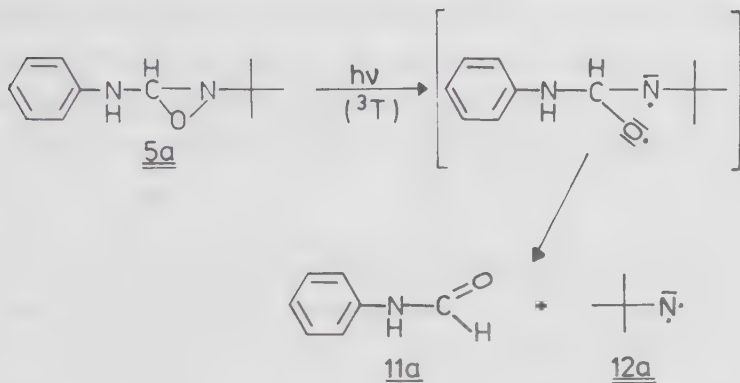


So zeichnet sich das 3-Benzyl-2.3-dimethyl-oxaziridin, das man sich formal aus dem entsprechend substituierten Nitron 14b entstanden denken kann, durch relativ große Stabilität aus. Bei der Thermolyse zerfällt es erst bei 120 °C in Benzylmethylketon und etwas Hexamethylentetraamin und Ammoniak ⁵¹). Amidin-N-oxide des Typs 14a sind bis jetzt noch nicht dargestellt worden.

Bestrahlt man das Amidin-N-oxid 1a mit kurzwelligem Licht (Quarzfilter, Tabelle 4, Vers. 3 und 7), so bilden sich relativ große Mengen an Harnstoff 6a und Formamidin 7a. Wird das 3-Amino-oxaziridin 5a durch vorsichtige Bestrahlung unter Solidex-Glas angereichert und anschließend unter Quarz weiterbelichtet, so lassen sich nur Spuren von Harnstoff 6a nachweisen (Tabelle 4, Vers. 10a und 10b). Es ist deshalb weniger wahrscheinlich, daß der Harnstoff 6a photochemisch aus einem angeregten 3-Amino-oxaziridin 5a entstanden ist, sondern durch basenkatalysierte Wasseranlagerung an das Carbo-diimid 9, das ein Photoprodukt des intermediär entstandenen Amidinyloxids 2a oder auch 2b darstellt (siehe auch Kap. C). Das Wasser resultiert aus der photochemischen Desoxygenierung von 1a, wobei gleichzeitig Amidinyloxid 2a und vor allem unter Quarz viel Formamidin 7a entstehen. 7a wirkt beim Einengen (35 - 40 °C) sozusagen als basischer Katalysator für die Wasseraddition an 9 (Vgl. auch Kap. B 4).

Die photochemische Fragmentierung des Dreiringes scheint vor allem bei 1b bevorzugt in Aceton, einem Triplett-Sensibilisator, einzutreten ¹⁸) (Tabelle 5 ,

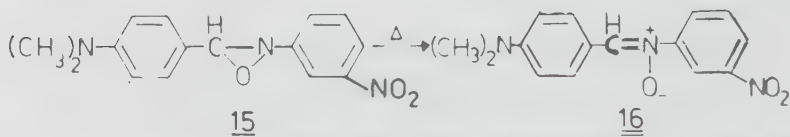
Vers. 14). Deshalb ist die Annahme berechtigt, daß dieser Reaktionsschritt über einen angeregten Triplet-Zustand des 3-Amino-oxaziridins 5a und wahrscheinlich auch 5a verläuft.



Bei der Thermolyse von 5a ließ sich erstaunlicherweise nur in Spuren Harnstoff 6a, ein thermodynamisch doch recht stabiles Molekül, nachweisen. Die Aktivierungsenergie für die thermische Wanderung des α ,H-Atoms ist offenbar erheblich höher als die für den Zerfall in Formanilid 11a und möglicherweise Nitren 12a. Auch ließ sich bei der Thermolyse oder Photolyse von 5a nie eine Verbindung der Art 8a nachweisen, bei der eine Wanderung des α -Amino-Restes erfolgt ist.

Ein weiterer thermischer Prozeß ist die Rückreaktion von 5a zum Amidin-N-oxid 1a, die in verdünnter Lösung in geringerem, beim Einengen jedoch in verstärktem Maße eintritt. Beim Einengen einer Lösung von 5a spielen offenbar intermolekulare und vor allem polare Wechselwirkungen eine Rolle, die die Rückreaktion gegenüber der Zerfallsreaktion begünstigen. So fanden Splitter und Calvin ⁹⁾, daß diese Rückreaktionen vom Lösungsmittel und

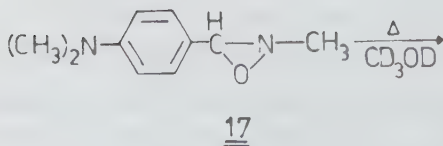
von der Art der Substituenten am Dreiring abhängen. Polare Lösungsmittel, Phenylringe und elektronen-drückende Substituenten am α -C-Atom des Oxaziridin-Ringes begünstigen die Rückreaktion zum Nitron. Offenbar besitzt der α -Amino-Substituent im α -Anilino-oxaziridin 5a die gleiche stabilisierende Wirkung auf eine sich am α -C-Atom entwickelnde positive Ladung wie ein p-Dimethylamino-phenyl-Substituent im Oxaziridin 15 ;



denn auch diese Verbindung reagiert bei der Thermolyse und beim Einengen praktisch vollständig zum Nitron 16 zurück ⁹⁾.

Diese thermischen Rückreaktionen sollten den Woodward-Hoffmann-Regeln gemäß nicht stereospezifisch verlaufen ⁷⁾⁴⁷⁾⁵⁰⁾.

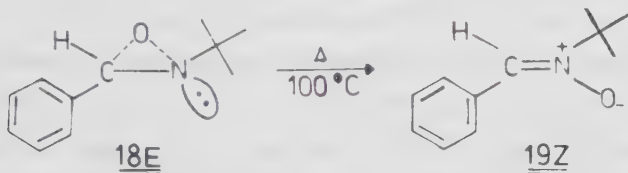
Bei der Thermolyse von 5aE sollte also ein äquivalentes Gemisch von 1aZ und 1aE entstehen, was Splitter und Calvin ⁴⁷⁾ im Falle des 3-p-Dimethylamino-phenyl-2-methyl-oxaziridins 17 belegen konnten:



50 % cis-Nitron

50 % trans-Nitron

Mannschreck und Seitz jedoch fanden bei der Thermolyse von trans-3-Phenyl-2-tert.-butyl-oxaziridin 18 neben geringen Mengen an Ringzerfallsprodukten ausschließlich trans- α -Phenyl-N-tert.-butyl-nitron 19⁵¹⁾.



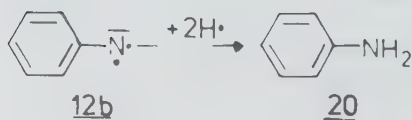
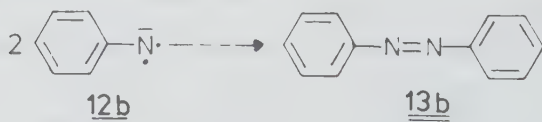
Auch im Falle des 3-Anilino-oxaziridins 5a verläuft die Ringöffnung zum Nitron stereospezifisch, d.h. 5aE ergibt bei der Thermolyse neben anderen Produkten nachweislich nur 1aZ.

Für dieses unerwartete Verhalten sind wahrscheinlich sterische Gründe verantwortlich: Bei sperrigen Substituenten (z.Bsp. R = tert.-Butyl) am Oxaziridin-Stickstoff sollte bei der thermischen Ringöffnung das sterisch günstigere Z-Nitron bevorzugt werden, während bei räumlich weniger anspruchsvollen Substituenten (z.Bsp. R = Me, Vgl. auch Kap. D 3.1) ein Gemisch von E- und Z-Nitron entsteht.

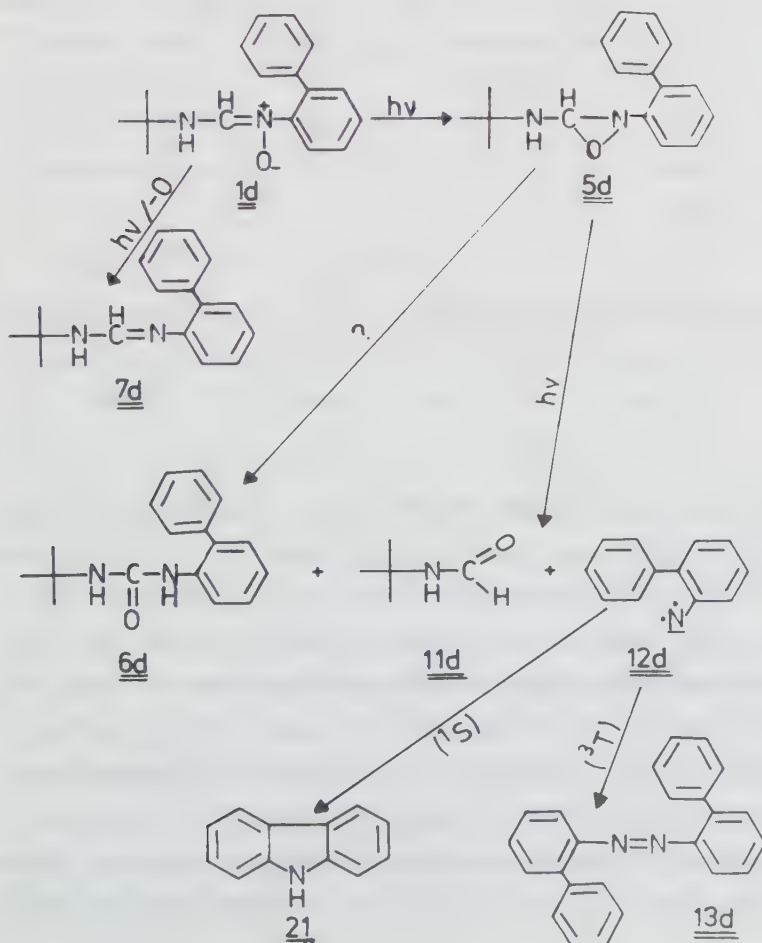
Auszuschließen ist jedoch nicht, daß auch bei der thermischen Rückreaktion von 5a primär ein Gemisch von 1aZ und 1aE entsteht. Beim Eindampfen ($35 - 40^\circ\text{C}$) könnte sich das Amidin-N-oxid 1aE in das thermodynamisch stabilere, durch eine intramolekulare H-Brücke begünstigte Amidin-N-oxid 1aZ umwandeln⁴⁶⁾, so daß schließlich nur 1aZ isoliert wird.

B 3.3 Die Nitren-Bildung

Wie aus Tabelle 4 und 5 hervorgeht, lassen sich bei Belichtung aller drei Amidin-N-oxide 1a - 1c die entsprechenden Amide 11 nachweisen und auch isolieren. Am Beispiel des Amidin-N-oxids 1a wurde gezeigt, daß das Formanilid 11a als ein photochemisches¹⁸⁾ und auch thermisches Zerfallsprodukt des Oxaziridins 5a aufzufassen ist. Wie schon im Abschnitt B 3.1 näher erläutert, wird teilweise der Oxaziridin-Ring bei Belichtung und wohl auch thermisch homolytisch gespalten, wobei einmal das direkt nachweisbare Amid 11 und möglicherweise Nitren 12 auftreten. Splitter und Calvin¹⁸⁾ konnten bei Belichtung von 2-Phenyl-oxaziridinen bei tiefen Temperaturen Triplett-Phenylnitren ESR-spektroskopisch direkt nachweisen. Der Nachweis von Alkyl-Nitrenen im Zusammenhang mit Oxaziridinen gelang meines Wissens erst in einem Falle auf indirektem Wege⁵⁴⁾. Bei Belichtung von 1b in Aceton läßt sich Azobenzol 13b und etwas Anilin 20 nachweisen. Beide Verbindungen werden als Folgeprodukte des Triplett-Phenyl-nitrens angesehen¹⁸⁾⁴⁴⁾⁵⁴⁾.



Ein eindeutiger Nachweis der Nitren-Zwischenstufe ergibt sich bei Belichtung des Amidin-N-oxids 1d. Das hierbei entstehende ortho-Biphenyl-nitren 12d isomerisiert als Singulett-nitren zum Carbazol 21, während es als Triplett-nitren zur Azoverbindung 13d dimerisiert ⁴⁴⁾⁵⁴⁾. Außer dem Zerfall zum Formamid 11d und Nitren 12d kann das Oxaziridin 5d noch



zum Harnstoff 6d reagieren, während das Formamidin 7d wahrscheinlich aus dem Nitron 1d direkt entsteht (Vgl. Kap. B 3.4). Hierbei ist zu bemerken, daß der Harnstoff 6d möglicherweise auch über eine Carbodiimid-Zwischenstufe durch Anlagerung von Wasser entstanden sein könnte (Vgl. auch Kap. B 4).

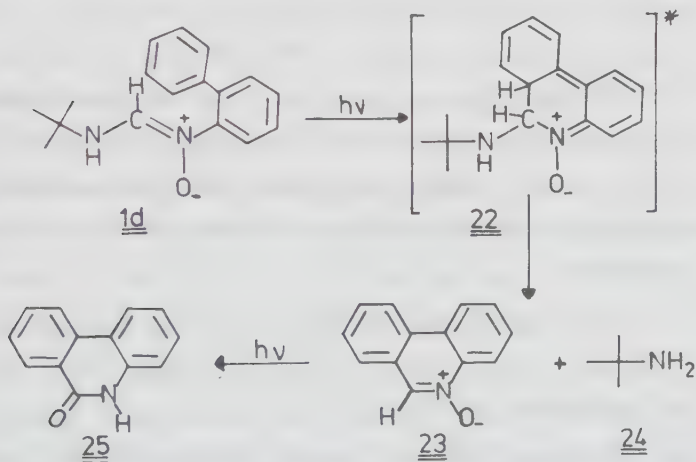
Wie aus Tabelle 6 hervorgeht, treten diese schon von den Amidin-N-oxiden 1a bis 1c her bekannten Photoreaktionen bei Belichtung von 1d nur in geringem Umfang ein, da hier eine ganz andere

Vers.	Lösgm.	<u>1d</u>	<u>6d</u>	<u>7d</u>	<u>11d</u>	<u>13d</u>	<u>21</u>	<u>25</u>	<u>23</u>
			Ha	Am	Fa	Azov.			
22	Aceton	8	8	6 ?	4	Sp.	Sp.	65	Sp.
23	CH ₂ Cl ₂	36	3	3 ?	Sp.	-	Sp.	50	-

Tabelle 6 Bestrahlungsergebnisse (in %) des Amidin-N-oxids 1d,
Bestrahlungen unter Solidex-Filter und Stickstoff,
Konz. = $4.5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, Lampe: TQ 150, Bestr.-
Zeit = 120 min.

unerwartete Photoreaktion überwiegt. Beim Einengen der bestrahlten Lösung fällt eine weißlich-gelbe Substanz aus, die als Phenanthridon 25 identifiziert wird ⁵⁵). Die Hauptreaktion von 1d ist demnach nicht die Isomerisierung zum Oxaziridin 5d oder die Sauerstoffabspaltung, sondern ein Angriff des α -C-Atoms am ortho-Phenylring. Wie aus dem NMR-Spektrum von 1d hervorgeht (Kap. B 2.2), liegt der Phenylring direkt über der Nitron-Gruppierung, so daß eine Wechselwirkung beider π -Elektronensysteme bei Anregung leicht möglich ist, wobei über eine pericyclische Reaktion ein Ringschluß zur Zwischenstufe 22 erfolgt,

die anschließend in das Phenanthridin-N-oxid 23 und tert.-Butylamin 24 zerfällt. Beide Verbindungen lassen sich chromatographisch im Reaktionsgemisch nachweisen. Von dem N-Oxid 23 ist bekannt, daß es photochemisch schnell und in hohen Ausbeuten zum Phenanthridon 25 reagiert ⁵⁶⁾.



Ein alternativer Mechanismus zur Erklärung der Bildung des Phenanthridons 25 ist die Annahme, daß das Oxaziridin 5d oder der Harnstoff 6d in ortho-Isocyanato-biphenyl und tert.-Butylamin zerfällt. Das ortho-Isocyanato-biphenyl kann photochemisch teilweise zum Phenanthridon 25 reagieren ⁵⁸⁾.

Eine getrennte Untersuchung bewies jedoch, daß der Harnstoff 6d sowohl thermisch als auch photochemisch keine Neigung zeigt, in ortho-Isocyanato-biphenyl und tert.-Butylamin zu zerfallen. Auch ließ sich in keinem Fall im Bestrahlungsgemisch von 1d ortho-Isocyanato-biphenyl nachweisen, so daß diese Mechanismen nicht in Frage kommen.

Im Falle der Amidin-N-oxide 1a und 1c mit tert.-Butyl-Gruppen am Nitronstickstoff ist auf Grund des Bestrahlungsproduktes 11 (Säureamid) die Annahme berechtigt, daß beim photochemischen Zerfall der entsprechenden Oxaziridine intermediär tert.-Butylnitren entsteht ⁵⁴⁾. Da Alkyl-nitrene generell reaktiver als Phenylnitrene sind ⁴⁴⁾, konnten sie bis jetzt direkt noch nicht nachgewiesen werden. Jedoch bei Bestrahlung von 1a in Aceton oder Methylenchlorid in Gegenwart von Benzophenon konnten noch nicht weiter aufgeklärte Verbindungen nachgewiesen werden, die wahrscheinlich Reaktionsprodukte des tert.-Butylnitrens mit Aceton bzw. Benzophenon darstellen.

Bei Bestrahlung in Gegenwart von Sauerstoff, der selbst bei Belichtungen unter Stickstoff nicht ganz auszuschließen ist, ist die Fragmentierung des 3-Amino-oxaziridins 5a in Amid 11 und Nitren 12 offenbar von einer oxidativen Spaltung des Dreiringes ⁵³⁾ oder auch des Nitrons ¹⁾ überlagert, wie die relativ hohen Ausbeuten an Formanilid 11a und der Nachweis von etwas 2-Methyl-2-nitropropan und tert.-Nitrosopropan bei Bestrahlung von 1a unter Quarz und Sauerstoff vermuten lassen (Tabelle 4, Vers.8).

Ob bei der Thermolyse der energiereichen 3-Amino-oxaziridine 5 intermediär ebenfalls Nitrene auftreten, was auf Grund des Thermolyseproduktes 11 nicht ganz unwahrscheinlich ist, ließ sich bis jetzt noch nicht belegen.

B 3.4 Die Amidin-Bildung

Laut Tabelle 4 und 5 ergibt die Bestrahlung der Amidin-N-oxide 1a bis 1c, vor allem unter Quarz, relativ große Mengen an Amidin 7. Solche Desoxygenierungen sind in der Photochemie der Nitrone selten und wenn, dann nur in geringen Ausbeuten, beobachtet worden ⁹⁾¹⁶⁾⁵⁹⁾. Häufiger jedoch tritt der Sauerstoff-verlust bei der Photolyse aromatischer ^{7)60 - 62)} und auch aliphatischer N-Oxide ⁶³⁾ auf. Splitter und Calvin ¹⁶⁾ konnten im Falle des α -Diphenyl-N-phenyl-nitrons nachweisen, daß die Nitron-Stufe und nicht die Oxaziridin-Stufe den Sauerstoff verliert, obwohl es Autoren gibt ⁷⁾⁵⁹⁾, die annehmen, daß auch Oxaziridine photochemisch Sauerstoff abspalten können.

Am Beispiel des Amidin-N-oxids 1a ließ sich zeigen, daß ebenfalls die Nitron-Stufe und nicht oder nur in geringem Maße die Oxaziridin-Stufe den Sauerstoff verliert. So ergibt die weitere Belichtung des in Lösung angereicherten Oxaziridins 5a praktisch nur Formanilid 11a und kaum Formamidin 7a (Tabelle 4, Vers. 10). Weiterhin sind die Ausbeuten an Amidin 7 bei kurzweiliger Belichtung (Quarzfilter) erheblich höher als bei langweiliger (Duran 50 - Filter), wo bevorzugt Oxaziridin 5 gebildet wird (Tabelle 4, Vers. 3, 7 und 11 ; Tabelle 5, Vers. 16 und 20).

Wie die polare Struktur der Amidin-N-oxide erwarten läßt, sollte ihr photochemisches Verhalten eine gewisse Lösungsmittel-abhängigkeit zeigen. Dieser Effekt läßt sich sehr gut deut-

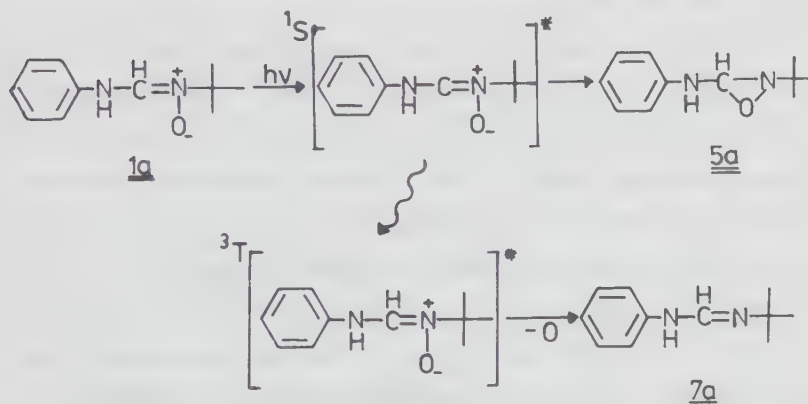
lich machen bei der Belichtung von 1a in Cyclohexan unter Zusatz von wenig Diäthylamin bzw. Triäthylamin (Tabelle 4, Vers. 12 und 13). Das Diäthylamin ist in der Lage, Wasserstoffbrücken zum Nitron-Sauerstoff zu bilden, wodurch die Oxaziridin- gegenüber der Amidin-Bildung zurückgedrängt wird. Das Triäthylamin ist hierzu nicht mehr fähig, was sich durch den größeren Gesamtumsatz und vor allem der verstärkten Bildung an Oxaziridin 5a bzw. dessen Folgeprodukt 11a zu erkennen gibt.

Ein weiterer Hinweis auf eine Lösungsmittelabhängigkeit der Photochemie der Amidin-N-oxide 1a - 1d sind die ungewöhnlich langen Bestrahlungszeiten in Methanol, die auf niedrigere Quantenausbeuten als in aprotischen Lösungsmitteln schließen lassen ²⁴⁾⁴²⁾. Die ebenfalls langen Bestrahlungszeiten in Aceton sind hauptsächlich auf die starke Filterwirkung des Lösungsmittels zurückzuführen.

Der Lösungsmittelleffekt in protischen Lösungsmitteln wie Methanol oder in Gegenwart von Diäthylamin beruht vor allem, darauf, daß Wasserstoffbrücken zum Nitron-Sauerstoff ausgebildet werden (Vgl. UV-Spektren in Tabelle 1), wodurch einmal die Photocyclisierung zum Oxaziridin erschwert wird, andererseits jedoch die Desoxygenierung ungehindert stattfinden kann. Weiterhin wird durch Wasserstoffbrücken zum Nitron-Sauerstoff die NO-Bindung geschwächt, was einer Sauerstoffabspaltung entgegenkommt. So fanden auch A. Albini et.al. ⁶⁰⁾ bei der Photolyse von Phenazin-5-oxid in Methanol wesentlich größere Mengen an Phenazin als in Benzol.

Wie aus Tabelle 4 ersichtlich (Tab. 4, Vers. 7 und 8), wird die Amidin-Bildung durch Sauerstoff, einen Triplett-Quencher ⁶⁴⁾,

vermindert, während sie in Gegenwart von Benzophenon und wohl auch Aceton und Benzol, sog. Triplett-Sensibilisatoren ⁶⁴⁾, erhöht wird (Tabelle 4, Vers. 1, 2, 3 und 6 ; Tabelle 8, Vers. 28). Die Oxaziridin-Bildung wird dagegen wenig beeinflusst. Man kann daher annehmen, daß die Photocyclisierung zum Dreiring über einen angeregten Singulett-Zustand des Nitrons verläuft ⁷⁾¹⁶⁾⁴⁶⁾, während die Desoxygenierung aus dem angeregten Triplett-Zustand des Nitrons erfolgt ⁷⁾¹⁶⁾⁶⁵⁾.



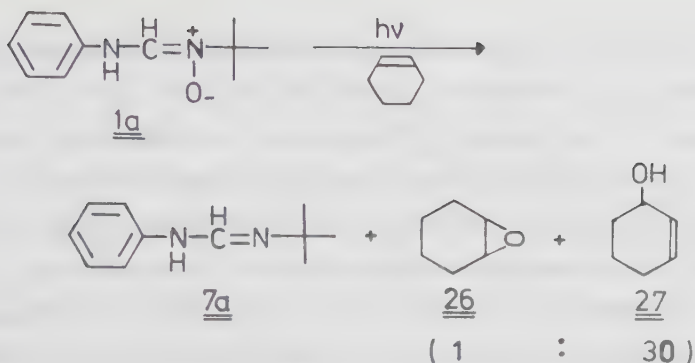
Splitter und Calvin nehmen auf Grund von wellenlängen-abhängigen Bestrahlungen und Quench-Versuchen an ¹⁶⁾, daß ein relativ hochliegender $n-\pi^*$ -Triplett-Zustand (> 73 kcal/mol) für die Desoxygenierung verantwortlich ist, während ein tiefliegender $\pi-\pi^*$ -Triplett-Zustand des Nitrons (40 - 50 kcal/mol) die cis-trans-Isomerisierungen von Nitronen bewirkt. Da bis jetzt noch kein $n-\pi^*$ -Uebergang bei Nitronen ²²⁾ experimentell nachgewiesen werden konnte und auch die Elektrenspektren der Amidin-N-oxide keinen Hinweis auf $n-\pi^*$ -Ueber-

gänge liefern (Kap. B 2.1), ist es wahrscheinlich, daß die Desoxygenierung aus einem möglicherweise höheren Π - Π^* -Triplet-Zustand des Nitrons erfolgt, zumal auch im Falle der Amidin-N-oxide 1a - 1c eine kurzweilige Bestrahlung (Quarzfilter) die Ausbeuten an Amidin erhöht - in Analogie zu den Bestrahlungsergebnissen beim α -Diphenyl-N-phenyl-nitron ¹⁶⁾.

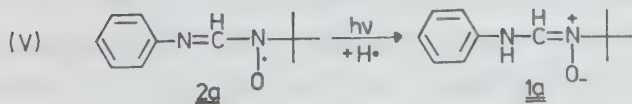
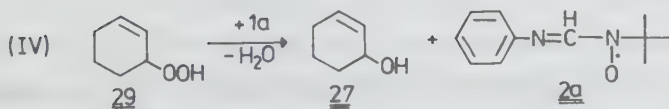
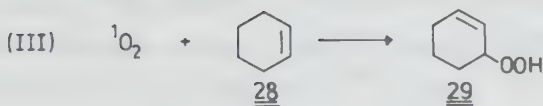
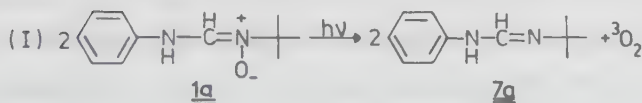
Eine Frage drängt sich bei der Photodesoxygenierung der Nitronen auf: Was passiert mit dem Sauerstoffatom des Nitrons? Bei der Photodesoxygenierung von Pyridazin-N-oxid ⁶⁶⁾ in Cyclohexen wurde neben etwas Cyclohexanon vor allem Cyclohexan-epoxid nachgewiesen, während Pyridin-N-oxid in Gegenwart von Naphthalin Naphthalin - oxid und Naphthol bildet ⁶⁷⁾.

Genauere Aussagen über den Desoxygenierungsmechanismus wurden jedoch nicht gemacht. Weitergehende Aussagen über den Verbleib des Sauerstoffs konnten jedoch bei einer ähnlichen Reaktion wie der photochemischen Desoxygenierung von Dibenzothiophen-sulfoxid ⁶⁸⁾ gemacht werden. Der abgespaltene Sauerstoff ließ sich nämlich mit Hilfe von Cyclohexen, einer Trap-Substanz für Singulett-Sauerstoff ^{69a)}, als Cyclohexen-hydroperoxid bzw. Cyclohexen-1-ol abfangen.

Bei Bestrahlung des Amidin-N-oxids 1a in frisch destilliertem Cyclohexen unter Reinststickstoff läßt sich neben wenig Cyclohexan-epoxid 26 vor allem Cyclohexen-1-ol 27 (im Verhältnis 1 : 30) gaschromatographisch nachweisen. Cyclohexanon oder Cyclohexandiol konnte nicht gefunden werden. Das Cyclohexen-1-ol 27 ist als reduzierte Stufe des Cyclohexen-1-hydroperoxids 29 aufzufassen ⁶⁸⁾, das wiederum ein typisches Reaktionsprodukt von Singulett-Sauerstoff mit Cyclohexen 28 darstellt ^{69a+b)}.



Versuch 21 Bestrahlung von 1a in Cyclohexen unter Quarz und
 Reinststickstoff; Lösungsmittelgemisch: 500 ml
 Cyclohexen + 10 ml Methylenchlorid; Konz. = $5 \cdot 10^{-3}$
 mol/l; Bestrahlungszeit: 660 min



Arbeitet man mit durch Sauerstoff verunreinigtem Stickstoff, so erhöht sich die Ausbeute an Cyclohexen-1-ol 27. Offenbar ist entweder das Amidin-N-oxid 1a oder das intermediär auftretende Amidinyloxid 2a in der Lage, Triplett-Sauerstoff in Singulett-Sauerstoff umzuwandeln. Auf Grund dieser Versuchsergebnisse kann man also annehmen, daß der Sauerstoff das Nitron primär atomar verläßt. Zwei Sauerstoffatome vereinigen sich zum Triplett-Molekül, das dann, möglicherweise durch Einwirkung von 1a oder 2a, in Singulett-Sauerstoff umgewandelt wird (Schritte I und II). Dieser Singulett-Sauerstoff addiert sich nach der sog. "Schenck-Reaktion" ^{69b)} an das Cyclohexen 28 unter Bildung des Hydroperoxids 29 (Schritt III). 29 sollte sich normalerweise nachweisen lassen ⁶⁸⁾. Da sich aber in Lösung ein leicht oxidierbares Molekül, nämlich das Amidin-N-oxid 1a befindet, wird es offenbar gleich zum Cyclohexen-1-ol 27 reduziert. Das dabei entstehende Amidinyloxid 2a reagiert photochemisch unter Abstraktion eines Wasserstoffatoms vom Lösungsmittel zum Amidin-N-oxid 1a zurück.

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse ist ein zweistufiger Desoxygenierungsmechanismus nicht sehr wahrscheinlich, nach dem das Amidin-N-oxid 1a im ersten Schritt - ähnlich der Photoreduktion von Ketonen ⁶⁴⁾ - ein H-Radikal addiert und im zweiten dann ein OH-Radikal verliert.

Wie aus den Tabellen 4 und 5 hervorgeht, stellt die Sauerstoffabspaltung die wichtigste Photoreaktion der Amidin-N-oxide 1a bis 1c dar. Offenbar neigen die Amidin-N-oxide stärker zum Sauerstoffverlust als α -Alkyl- und α -Aryl-Nitrone, bei denen solche Reaktionen relativ selten und nur in geringen

Ausbeuten beobachtet wurden. Ein wesentlicher Grund für dieses unterschiedliche photochemische Verhalten ist die durch intramolekulare und gegebenenfalls auch durch intermolekulare H-Brücken geschwächte NO-Bindung in den acyclischen Amidin-N-oxiden 1a - 1d im Vergleich zu den α -Alkyl- und α -Aryl-Nitronen, wodurch eine Sauerstoffabspaltung erleichtert wird. Wie stark zusätzlich zu dem H-Brücken-Effekt der elektronische Einfluß des α -Amino-Substituenten die Desoxygenierung begünstigt, sollte sich bei Bestrahlung von α -Amino-disubstituierten Amidin-N-oxiden des Typs 14a (Vgl. Kap. B 3.2) zeigen. Die Labilität des Sauerstoffs in den Amidin-N-oxiden zeigt sich schon darin, daß häufig in ihren Massenspektren ein ($M^+ - 16$)-Peak gefunden wird. Im Falle von 1b reicht sogar schon zweistündiges Erhitzen in Benzol unter Rückfluß aus, um 26 % Formamidin 7b zu erhalten.

Wie MO-Berechnungen an Nitronen ergaben, nimmt der π -Bindungsanteil der NO-Bindung bei Anregung ab ²⁴⁾. Für die Amidin-N-oxide bedeutet das, daß die im Grundzustand sowieso schon schwache NO-Bindung bei Anregung noch mehr geschwächt wird. Unter diesen Bedingungen erscheint die Desoxygenierung der Amidin-N-oxide durchaus als eine plausible Photoreaktion.

B 3.5 Die Aminyloxid-Bildung

Bei Bestrahlung der Amidin-N-oxide 1a bis 1c kann man in fast allen Lösungsmitteln, außer Alkohol, ESR-spektroskopisch und in einigen Fällen auch UV-spektroskopisch die entsprechen-

den Amidinyloxide 2a, 2b und 2c nachweisen, die von H.G.Aurich durch Oxidation der Amidin-N-oxide 1a, 1b und 1c erhalten wurden ⁷⁰⁾⁷¹⁾. Bei längerer Bestrahlung zersetzen sich diese Radikale in Folgeradikale oder verschwinden völlig. Aminyloxide, die als sogenannte Spin-Trap-Produkte ⁷²⁾ der Amidin-N-oxide 1a - 1c angesehen werden, sind nicht und wenn dann nur in geringen Konzentrationen und vermischt mit anderen Radikalen erhalten worden. Bei Belichtung von 1a in THF unter Quarz konnte jedoch nach Oxidation des Reaktionsgemisches mit Bleidioxid ein Radikal nachgewiesen werden, dem wahrscheinlich die in Abb.10 angegebene Struktur zukommt. Hierbei wurde ein Tetrahydrofuryl-Radikal von 1a getrappt. Das ESR-Spektrum von 30 ist nicht mit Sicherheit zu interpretieren:

- a) Die kleine Kopplung resultiert vom Amin-Stickstoff, wobei das α -C-H-Proton vermutlich aus konformativen Gründen

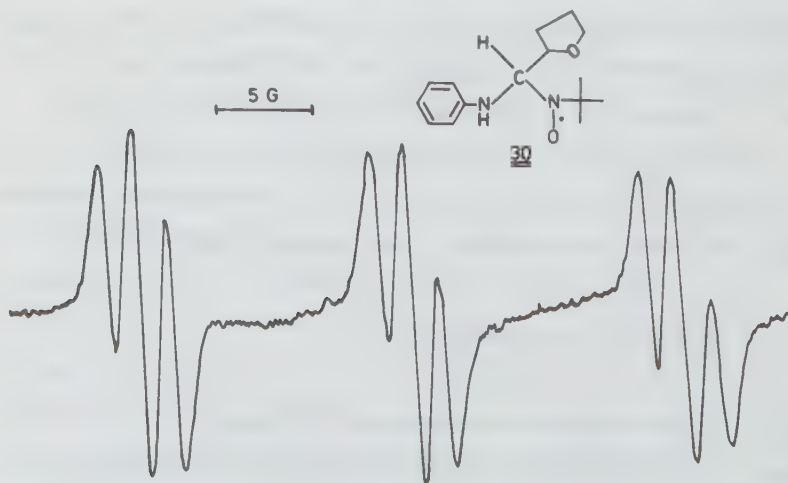


Abb.10 ESR-Spektrum des Aminyloxids 30 in Benzol,

$$a_{N1} = 13.85 \text{ G} ; a = 1.60 \text{ G (1 N oder 2 H)}$$

nicht mitkoppelt ³⁹⁾ (Die für diese Kopplung (1:1:1) zu hohe Intensität des jeweils mittleren Signals der drei Triplets beruht möglicherweise auf geringen Verunreinigungen an Di-tert.-butyl-aminyloxid ; Vgl. auch Kap. D 4.5).

- b) Das α -C-H-Proton und ein weiteres Proton (wahrscheinlich NH) koppeln äquivalent, wobei eine Aufspaltung im Verhältnis 1:2:1 resultiert.

Bei Bestrahlung von α -Alkyl- oder α -Aryl-Nitronen wurde außer Spin-Trap-Aminyloxiden ⁷²⁾⁷³⁾ nur in einem Fall ein Acylaminyl-oxid direkt aus dem Nitron bzw. entsprechenden Oxaziridin erhalten ⁷⁴⁾.

Die Amidinyloxide 2a, 2b und 2c entstehen bei Bestrahlung von 1a, 1b und 1c auch bei strengstem Sauerstoffausschluß. Wie Tabelle 7 zeigt, wird auf jeden Fall mehr Amidinyloxid in Gegenwart von Sauerstoff gebildet. Wird die Lösung längere Zeit im Dunkeln stehengelassen, so entstehen nur bei 1b geringe Mengen Amidinyloxid 2b.

Lösungsmittel	N ₂	O ₂
CH ₂ Cl ₂	0.33 %	0.83 %
Benzol	0.48 %	0.97 %
Aceton	0.74 %	1.90 %

Tabelle 7 Bestrahlung von 1a unter Stickstoff bzw. Sauerstoff in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Prozentzahlen geben die Menge an UV-spektroskopisch bestimmten Amidinyloxid 2a an. Konz. (an Amidin-N-oxid 1a) = $2.08 \cdot 10^{-2}$ mol/l, Bestr. Zt. = 20 min, Filter : Duran-Glas, Lampe: TQ 150

Die Tatsache, daß auch unter Sauerstoffausschluß Amidinyl-oxid 2 photochemisch gebildet wird, weist darauf hin, daß

ein oder mehrere photochemische Oxidationsprozesse ablaufen. Eine sehr plausible Oxidationsmöglichkeit ist durch den bei der Amidin-Bildung freiwerdenden Sauerstoff gegeben. Dieser Oxidationsweg wird anscheinend nur am Anfang der Bestrahlung und auch nur in geringem Umfang eingeschlagen, da entstandenes Amidinyloxid 2a offensichtlich durch Quenchprozesse die weitere Amidin-Bildung unterdrückt. Bestrahlt man 1a unter Sauerstoff-ausschluß in Gegenwart geringer Mengen Di-tert.-butyl-aminyl-oxid, einem effektiven Triplett-Quencher ⁷⁵⁾, so entsteht überhaupt kein Amidinyloxid 2a mehr.

Eine weitere Oxidationsmöglichkeit besteht durch die intermediär gebildeten Nitrene, die auch H-Atome abstrahieren können ⁴⁴⁾.

Die Amidinyloxide 2 sind einmal selbst photochemisch reaktiv und können zum andern in den Ablauf der Photochemie der Amidin-N-oxide eingreifen. Es erwies sich deshalb als sinnvoll, eine getrennte photochemische Untersuchung der Amidinyloxide 2a und 2b durchzuführen (siehe Kap. C).

B 3.6 Doppelbindungs-isomere Amidin-N-oxide

Wie durch verschiedene spektroskopische Methoden (Kap. B 2.1, B 2.2 und B 2.3) nachgewiesen werden konnte, liegen die Amidin-N-oxide 1a bis 1d in der Z-Nitron-Form vor. Prinzipiell sollte also eine photochemische Isomerisierung um die CN-Doppelbindung zum E-Isomeren möglich sein. Bis jetzt konnte jedoch kein Hinweis auf ein E-Amidin-N-oxid gefunden werden, was offenbar damit zusammenhängt, daß entweder die durch eine intramolekulare

H-Brücke stabilisierte Z-Form keine Neigung zum Isomerisieren zeigt oder die sich photochemisch möglicherweise gebildete E-Form schnell wieder thermisch in die stabilere Z-Form umwandelt (Vgl. auch Kap. B 3.2).

Beispiele für Konfigurationsisomere von α -C-H-Nitronen bzw. Aldonitronen sind in der Literatur bis vor kurzem selten gewesen ⁷⁶⁾. Eines der schon länger bekannten Isomerenpaare ist beim α -Phenyl-N-tert.-butyl-nitron in Lösung nachgewiesen worden. Die cis-Form (E) wurde hier jedoch nicht photochemisch, sondern durch Behandeln des 3-Phenyl-2-tert.-butyl-oxaziridins mit Bortrifluorid erhalten ⁷⁷⁾. Photochemische Gleichgewichte zwischen trans- und cis-Nitronen erhielten Splitter und Calvin ⁴⁴⁾ beim Belichten von trans- α -p-Nitrophenyl-N-methyl- bzw. N-äthyl-nitronen bei tieferen Temperaturen. Bei Zimmertemperatur wandelt sich jedoch die cis-Form relativ schnell in die trans-Form um. B.R. Boyd et.al. ⁷⁶⁾ konnten kürzlich bei einer Reihe von α -Phenyl-N-alkyl-nitronen NMR-spektroskopisch Gleichgewichte zwischen der Z- und E-Form feststellen, die meistens stark auf der Seite der Z-Form liegen. Für die Rotationsbarriere ergibt sich eine freie Aktivierungsenergie von 33.1 - 34.6 kcal/mol.

Auch in der Reihe der α -disubstituierten Nitrone lassen sich stabile Konfigurationsisomere nachweisen und auch isolieren ²⁾. Das α -Phenyl- α -cyano-N-phenyl-nitron isomerisiert mit einer Aktivierungsenergie von 24,6 kcal/mol ⁴⁶⁾.

Die Konfigurationszuordnungen wurden meistens NMR-spektroskopisch ²⁹⁾³⁰⁾⁷⁶⁾ und durch Dipolmessungen ²⁾, in wenigen Fällen

auch UV-spektroskopisch ¹⁾²⁾⁷⁸⁾ durchgeführt.

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, daß mindestens alle bisher untersuchten α -C-H-Nitrone, also auch die Formamidin-N-oxide 1a, 1b und 1d und das Benzamidin-N-oxid 1c, in der trans-Konfiguration (1Z) vorkommen, die offensichtlich thermodynamisch stabiler als die cis-Konfiguration (1E) ist.

B 4 Bestrahlung der acyclischen Amidin-N-oxide in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff

Bestrahlt man die Amidin-N-oxide 1a - 1d in Gegenwart von geringen Mengen CCl_4 , so ergeben sich zusätzlich zu den in Kap. B 3 beschriebenen Photoreaktionen einige neue Reaktionswege. Zu diesen Untersuchungen, die meistens im NMR-Röhrchen durchgeführt wurden, wurden vor allem die Amidin-N-oxide 1a und 1b herangezogen. Präparative Ansätze wurden unter Stickstoff in 50 ml- oder 100 ml-Kolben (Duran-Glas) belichtet.

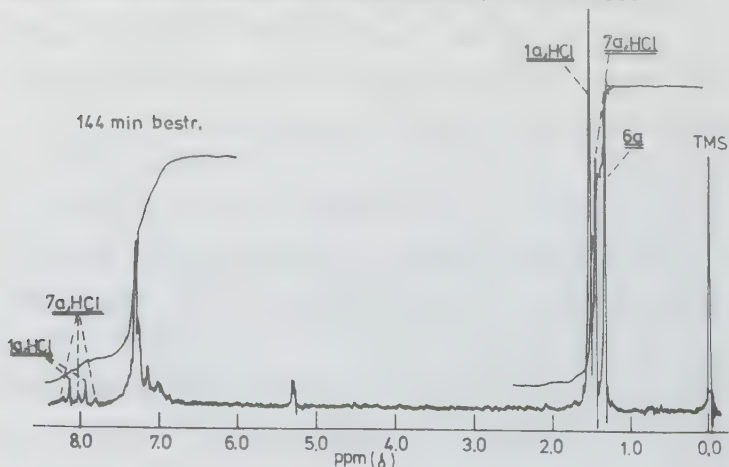


Abb. 8 Bestrahlungsgemisch von 1a in $\text{D}_2\text{CCl}_2 + \text{TMS}/\text{CCl}_4$ (Tab. 8, Versuch 25)

Nitron Vers. Lösgm. m.X./o.X. I) Bestr.-Zt.
min

<u>1a</u>	24	D ₂ CCl ₂	m.X.	144	-	-	52	26	17	Sp.	++	VIII)
<u>1aD₂HCl</u>	25	D ₂ CCl ₂	m.X.	144	-	-	69	19	15	Sp.	++	Sp.
<u>1a</u>	26	D ₂ CCl ₂	o.X.	260	92	-	-	Sp.	Sp.	3	+	Sp.
<u>1a</u>	27	D ₂ CCl ₂	m.X.	115	-	-	46	27	17	Sp.	++	Sp.
<u>1a</u> II)	28	D ₂ CCl ₂	m.X.	175	-	-	27	24	32	11	++	Sp.
<u>1a</u>	29	D ₆ -Aceton	m.X.	40	-	-	48	31	16	3	++	3
<u>1a</u>	30	D ₆ -Aceton	o.X.	260	80	-	-	Sp.	3 IX)	Sp.	++	6
<u>1a</u> III)	31	THF	-	180	50	35	-	-	-	-	++	-
<u>1b</u>	32	D ₂ CCl ₂	m.X.	120	-	-	60	3	10	6	+	13
<u>1b</u>	33	D ₂ CCl ₂	o.X.	260	86	-	-	-	4	Sp.	+	3
<u>1b</u>	34	D ₆ -Aceton	m.X.	120	-	-	32	26	34	Sp.	+	3
<u>9 IV)</u>	35	D ₆ -Aceton	m.X.	120	-	-	-	95	-	-	-	Sp.
<u>9 V)</u>	36	D ₆ -Aceton	o.X.	(180)	-	-	-	Sp.	-	-	-	95
<u>9 VI)</u>	37	D ₆ -Aceton	o.X.	(5)	-	-	-	95	-	-	-	Sp.
<u>9 VII)</u>	38	D ₆ -Aceton	o.X.	(120)	-	-	-	95	-	-	-	Sp.

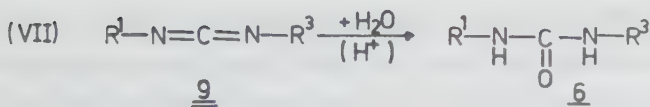
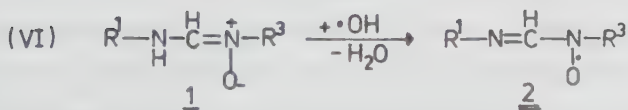
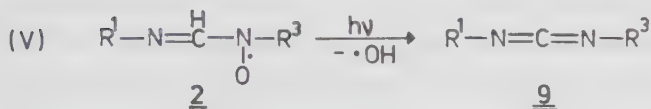
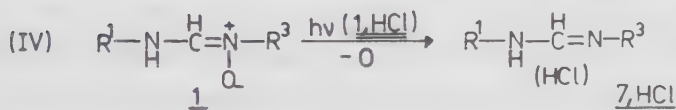
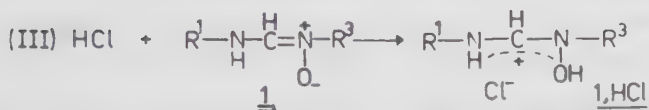
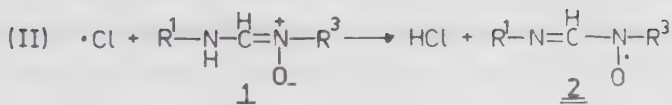
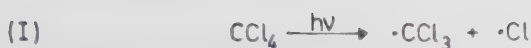
I) m.X. = mit TMS/CCl₄; o.X. = ohne TMS/CCl₄ II) 25 mg Benzophenon vor d. Bestr. zugesetzt
 III) Bestrahlung wird präparativ im 100 ml-Duran-Glas-Kolben in THF + wenig CCl₄ durchgeführt.
 IV) + 3 % H₂O, vor der Bestrahlung zugesetzt
 V) + 3 % H₂O VI) + (3 % H₂O + 1 % verd. HCl) VII) + (3 % H₂O + 2 % Isopropylamin)

Zusätze V) bis VII) wurden jeweils zu einer Lösung von 9 gegeben, die dann im Dunkeln bei Zimmertemp. stehengelassen wurde. VIII) + = Radikal nachweisbar IX) freies Formamidin 1a

Tabelle 8 Bestahlungsergebnisse (in %) der Amidin-N-oxide 1a und 1b in Gegenwart von TMS/CCl₄
 (Konz. = ca. 2.5 10⁻¹ mol/l) und Versuche mit N-tert.-Butyl-N'-phenyl-carbodiimid 9

Die Bestrahlungsprodukte, jedoch nicht immer die Ausbeuten, sind weitgehend identisch mit denen in verdünnter Lösung. Auffällig jedoch sind in Tabelle 8 die relativ hohen Ausbeuten an Harnstoff 6a bzw. 6b und an Formamidin-Hydrochlorid 7a.HCl in Gegenwart von TMS/CCl₄. Wenige Tropfen TMS/CCl₄ wurden als innerer Standard vor der Bestrahlung in die Lösung gegeben. Während des Bestrahlungsverlaufes in Gegenwart von TMS/CCl₄ färbte sich die Lösung auch bei Ausschluß von Sauerstoff tief blau-violett durch entstandenes Amidinyloxid 2a bzw. tief-rotbraun durch 2b, während ohne TMS/CCl₄ in Abwesenheit von Sauerstoff die Amidinyloxid-Bildung gering ist. Offenbar werden auch die Ausbeuten an 6a und 7a.HCl stark von der Anwesenheit des TMS/CCl₄ beeinflusst (Tabelle 8, Vergleich zwischen Vers. 26 und 27).

Tetramethylsilan (TMS) sollte keinen wesentlichen Einfluß auf den Bestrahlungsverlauf haben. Tetrachlorkohlenstoff (CCl₄) jedoch zerfällt bei Belichtung leicht in Radikale (Schritt I)⁸²⁾. Es wirkt sozusagen als Radikalstarter auf die Amidinyloxid-Bildung (Schritt II). Der hierbei entstandene Chlorwasserstoff bildet sofort mit den basischen Amidin-N-oxiden 1b und 1c die entsprechenden Hydrochloride 1b.HCl und 1c.HCl, die photochemisch wegen der blockierten Nitron-Funktion kaum noch reagieren (Vgl. Kap. B 2). Im Falle von 1a jedoch bildet sich dabei zunächst das Hydrochlorid 1aD.HCl (2 Amidin-N-oxid-Moleküle auf ein 1 HCl-Molekül), das bei längerer Bestrahlung unter weiterer HCl-Aufnahme in das Hydrochlorid 1a.HCl (1 Amidin-N-oxid-Molekül auf ein 1 HCl-Molekül) übergeht. Auf dieses sehr ungewöhnliche Hydrochlorid 1aD.HCl wird im



Kap. B 4.1 näher eingegangen. Die Hydrochloride 1a, HCl und 1b, HCl bleiben bei Bestrahlung im allgemeinen gelöst, während 1c, HCl bei Belichtung von 1c in D₄-Aceton allmählich in langen weißen Nadeln ausfällt.

Diese Hydrochloride als stark polare Moleküle unterdrücken weitgehend durch H-Brückenbildung mit dem Sauerstoff eines

freien Amidin-N-oxids einmal die Photocyclisierung zum Oxaziridin, was in den geringen Ausbeuten an Formamid 11 zum Ausdruck kommt, zum andern begünstigen sie durch Schwächung der NO-Bindung die Formamidin-Bildung (Schritt IV). Ohne Tetrachlorkohlenstoff findet - trotz relativ langer Bestrahlungszeit - nur ein geringer Umsatz statt (Tabelle 8, Vers. 26 und 30). Außer durch polare Verbindungen wird die Desoxygenierung von 1a zum Formamidin 7a noch durch Triplett-Sensibilisatoren wie Benzophenon begünstigt (Tabelle 8, Vers. 28 ; Vgl. auch Kap. B 3.4).

Die Hydrochloride der Amidin-N-oxide und wohl auch der Amidine wirken also ähnlich wie protische Lösungsmittel auf die Desoxygenierung, denn ohne sie sind die Ausbeuten an Amidin wesentlich geringer.

Das nach Schritt II gebildete Amidinyloxid 2 kann photochemisch nach einem später zu diskutierenden Mechanismus (Kap. C 3.2) unter Bildung von OH-Radikalen zum entsprechenden Carbodiimid 9 reagieren (Schritt V). Diese OH-Radikale können wiederum Amidinyloxid 2 bilden, wodurch eine Art Kettenreaktion entsteht (Schritt VI). Bricht man die Belichtung relativ früh ab, so läßt sich das Carbodiimid 9 gut chromatographisch, NMR-spektroskopisch und vor allem IR-spektroskopisch nachweisen. Dieses Carbodiimid addiert in Gegenwart von Säurespuren schnell und quantitativ Wasser unter Bildung von Harnstoff 6a bzw. 6b (Schritt VII). Auch bei Zusatz von Basen erfolgt die Wasseranlagerung an 9 relativ schnell, während ohne Basen- oder Säure-Katalyse - auch bei Belichtung - praktisch kein Harnstoff 6 aus Carbodiimid 9 und Wasser entsteht (Tabelle 8,

Vers. 35 - 39). Der Harnstoff 6a bzw. 6b ist hier nachweislich kein Folgeprodukt des Oxaziridins 5a bzw. 5b, das unter diesen Bedingungen nur in geringen Ausbeuten entsteht, sondern ein Additionsprodukt des Carbodiimids 9^{110b}).

B 4.1 Bildungsweise und Identifizierung des Hydrochlorids

laD, HCl

Bestrahlt man eine ca. 10^{-1} molare Lösung des Amidin-N-oxids la in THF in Gegenwart von etwa 5 % CCl_4 , so färbt sich die Lösung allmählich tief blau-violett durch entstandenes Amidinyloxid 2a. Gleichzeitig bildet sich ein feiner weißer Niederschlag, der abfiltriert und aus Benzol umkristallisiert wird. Die gleiche Verbindung erhält man auch bei Belichtung von konzentrierten Lösungen von la in Aceton + 5 % CCl_4 . Jedoch fällt sie hier erst beim Abkühlen aus.

Diese neue Verbindung besitzt einen scharfen Schmelzpunkt bei 150°C . Sie läßt sich zum Amidinyloxid 2a oxidieren und das IR-Spektrum ähnelt weitgehend dem des Hydrochlorids la, HCl. Jedoch weichen UV- und auch NMR-Spektrum sowohl von denen des Amidin-N-oxids la als auch von denen des Hydrochlorids la, HCl (Abb. 12 und 13, siehe auch UV-Daten in Tab. 1) ab. Weiterhin ergaben Analyse und Massenspektrum, daß die neue Verbindung Chlor bzw. Chlorwasserstoff enthält und zwar kommt jeweils ein HCl-Molekül auf zwei Amidin-N-oxid-Moleküle. Dieses sehr ungewöhnliche Säure/Base-Verhältnis tritt anscheinend nur beim Amidin-N-oxid la auf. Im Falle von 1b und 1c ließen sich bis jetzt nur die 1 : 1 -Hydrochloride nachweisen und isolieren.

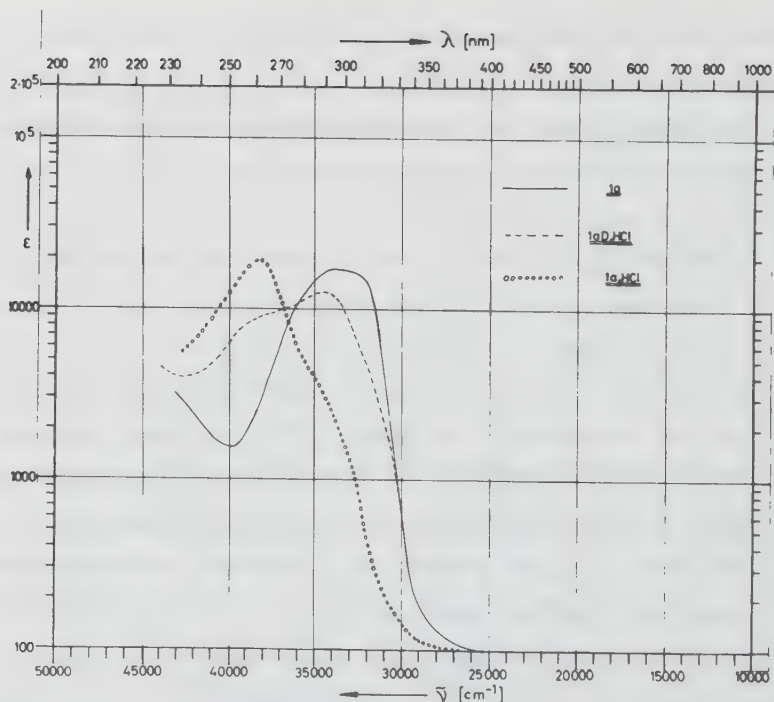


Abb.12 Elektronenspektren von la , la.HCl und laD.HCl in THF

Die Bildungsweise der Additionsverbindung laD.HCl hängt damit zusammen, daß beim Belichten von la in Gegenwart von CCl_4 jeweils nur geringe Konzentrationen an HCl nach dem weiter oben erläuterten Mechanismus entstehen. Am Anfang der Bestrahlung herrscht also immer ein großer Ueberschuß an Amidin-N-oxid la, so daß zwei Moleküle la mit einem Molekül HCl die Additionsverbindung laD.HCl bilden, die in THF schwer löslich ist und deshalb ausfällt. In Methylenchlorid und Chloroform ist diese Verbindung wesentlich besser löslich und geht bei längerer Bestrahlung in das 1 : 1 - Hydrochlorid la.HCl über.

Ebenso bildet sich das 1 : 1 -Hydrochlorid 1aD.HCl, wenn man einen trockenen HCl-Gasstrom durch eine Lösung von 1a in THF leitet, da hierbei praktisch von Anfang an ein Ueberschuß an HCl besteht.

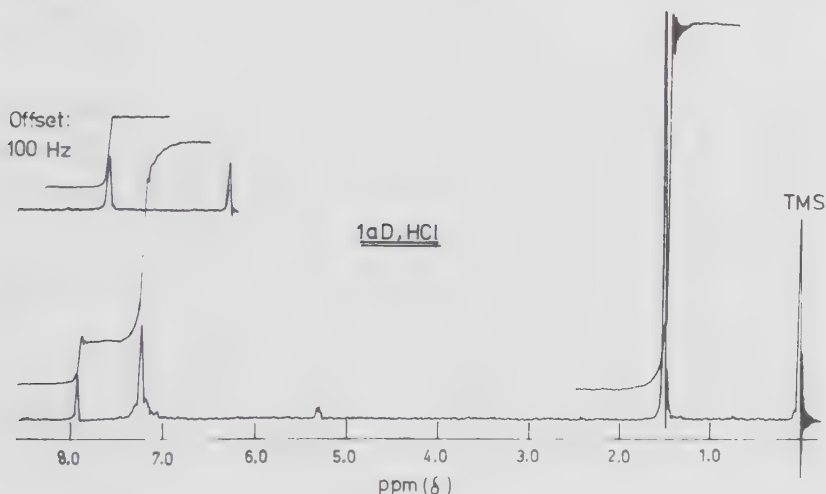


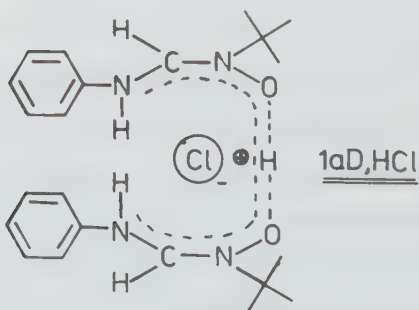
Abb.13 NMR-Spektrum von 1aD.HCl in D_2CCl_2

In der Additionsverbindung 1aD.HCl ist formal noch freies Amidin-N-oxid enthalten, was zum Beispiel auch in der Aehnlichkeit der UV-Spektren von 1a und 1aD.HCl zum Ausdruck kommt. Sie sollte also photochemisch noch reaktiv sein, was sich durch entsprechende Versuche bestätigen läßt (Tabelle 4, Vers. 9 und Tabelle 8, Vers. 25). Jedoch ist der Umsatz im Vergleich zum freien Amidin-N-oxid 1a bei gleichen Bestrahlungszeiten geringer (Tabelle 8, Vers. 24/25). Dies ist verständlich, da

im 1aD₂HCl - Komplex ein Teil des Amidin-N-oxids gebunden und deshalb photochemisch wenig reaktiv ist.

Zur Struktur der Additionsverbindung 1aD₂HCl lassen sich bis jetzt noch keine genauen Aussagen machen. Dem NMR-Spektrum nach, das nur ein α -C-H- und auch nur ein tert.-Butyl-Signal zeigt, muß eine relativ symmetrische Struktur vorliegen. Demnach müßte das Proton des HCl-Moleküls zwischen dem Sauerstoffatom der beiden Amidin-N-oxide sitzen, deren Molekülreste das Chlorid-Anion wahrscheinlich chelat-artig umschließen. Die positive Ladung ist sozusagen über beide Amidin-N-oxide verteilt. Genauere Aussagen über den Aufbau von 1aD₂HCl sollte eine Röntgenstrukturanalyse erbringen.

Das NMR-Spektrum in Abb.13 ließe sich jedoch auch mit einem in bezug auf die NMR-Zeitskala schnellen Austausch des HCl-Protons zwischen zwei Amidin-N-oxid-Molekülen erklären.



C Bestrahlung der Amidinyloxide 2a und 2b in verschiedenen Lösungsmitteln

Wie schon im vorigen Abschnitt erwähnt, lassen sich bei Bestrahlung aller vier acyclischen Amidin-N-oxide 1a - 1d gewisse Mengen an entsprechendem Amidinyloxid 2a - 2d nachweisen. Diese Amidinyloxide können als paramagnetische Spezies entweder in die Photochemie der Amidin-N-oxide eingreifen oder selbst photochemische Reaktionen eingehen. Um diese Frage zu klären, erschien es sinnvoll, eine getrennte photochemische Untersuchung dieser Amidinyloxide durchzuführen. Zwei Vertreter dieser Radikalklasse, 2a ($R^1 = \text{Phenyl}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{tert. -Butyl}$) und 2b ($R^1 = \text{tert. -Butyl}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Phenyl}$) wurden dazu herangezogen.

C 1 Synthese der Amidinyloxide

Alle vier Amidinyloxide 2a - 2d werden durch Oxidation einer Lösung der entsprechenden Amidin-N-oxide 1a - 1d mit einem Ueberschuß an Bleidioxid erhalten ⁴⁰⁾. Diese Oxidation verläuft vor allem in konzentrierten Lösungen nicht in allen Fällen quantitativ, wie sich UV-spektrometrisch nachweisen ließ. Die Radikal-Lösungen werden gleich nach dem Herstellen weiter eingesetzt, da die Amidinyloxide in konzentrierten Lösungen nicht lange haltbar sind.

C 2 Elektronenspektren der Amidinyloxide 2a und 2b

Um Unterschiede in der Elektronenstruktur zwischen den Amidin-N-oxiden 1a und 1b und ihren entsprechenden Amidinyloxiden 2a und 2b zu ermitteln, werden die Radikale 2a und 2b UV-spektrometrisch vermessen.

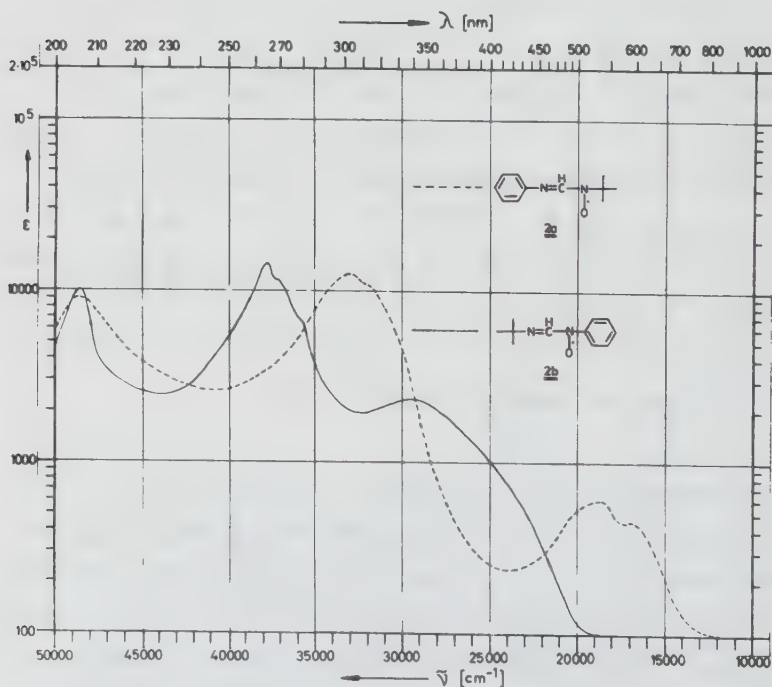


Abb.14 Elektronenspektren der Amidinyloxide 2a und 2b in Cyclohexan

Wie aus Abb.14 und Tabelle 9 hervorgeht, bestehen einige wesentliche Unterschiede in den Elektronenspektren der

Nitron	Cyclohexan	Benzol	THF	CHCl ₃	CH ₃ OH
$E_T^{31}) / \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	31.2	34.5	37.4	39.6	55.5
<u>2a</u>	594.0 (405)	S 595.5 (530) ^{I)}	595.6 (454)	S 608 (720)	640.7 (440) ^{II)}
	537.9 (585)	546.2 (770)	542.7 (620)	549.3 (910)	572.0 (540) ^{II)}
	304.3 (11800)	310.4 (11600)	306.5 (11400)	309.1 (11800)	304.6 (9250) ^{II)}
<u>2b</u>	336.5 (2310)	S 330 (2470)	S 330 (2500)	S 320 (2500)	? ^{II)}
	262.5 (12600)	-	263.4 (10700)	268.6 (9550)	278.9 ^{II)}

I) S = Schulter

II) Extinktionen nicht genau feststellbar, da Amidinyloxide 2a und 2b relativ schnell mit Alkohol unter Rückbildung der Amidin-N-oxide 1a und 1b reagieren.

Tabelle 9 λ_{Max} -Werte (in nm) und Extinktionen (in Klammern) der Amidinyloxide 2a und 2b in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Oxidation erfolgte in diesem Konzentrationsbereich in nahezu allen Fällen quantitativ, wie sich UV-spektrometrisch nachweisen ließ.

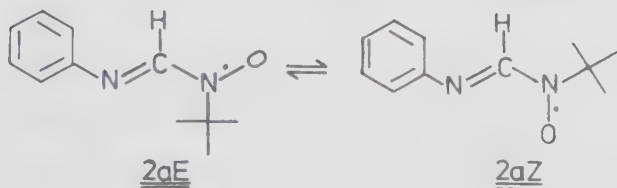
Amidinyloxide und denen der entsprechenden Amidin-N-oxide. Im Amidinyloxid ist die Konjugation gegenüber dem Amidin-N-oxid erhöht, was ein Grund für die längerwellige Absorption ist. Auch im Aussehen der Elektronenspektren der Amidinyloxide 2a und 2b untereinander bestehen wesentliche Unterschiede, die hier nur grob qualitativ erklärt werden.

Die Aminyloxid-Gruppierung besitzt eine ähnliche Elektronenstruktur wie eine Carbonylgruppe. Beide Systeme haben energiearme $n-\pi^*$ - und energiereiche $\pi-\pi^*$ -Uebergänge ⁷⁹⁾⁸⁰⁾. Durch



Aufspaltung der nichtbindenden Orbitale ⁸⁰⁾ von 2a ergeben sich zwei $n-\pi^*$ -Uebergänge: $\lambda_{\text{Max, Cyclohexan}} = 594.0 \text{ nm}$ ($\xi = 405$; $\Delta E = 48.2 \text{ kcal/mol}$) und 537.9 nm ($\xi = 585$; $\Delta E = 53.1 \text{ kcal/mol}$). Die intensitätsstarke Bande bei 304.3 nm ($\xi = 11800$; $\Delta E = 93.8 \text{ kcal/mol}$) entspricht zweifellos einem $\pi-\pi^*$ -Uebergang. Der $n-\pi^*$ -Uebergang von 2b, der anscheinend nicht aufgespalten ist, liegt wesentlich kurzwelliger bei $\lambda_{\text{Max, Cyclohexan}} = 336.5 \text{ nm}$ ($\xi = 2310$; $\Delta E = 80.1 \text{ kcal/mol}$), ebenso der $\pi-\pi^*$ -Uebergang bei $\lambda_{\text{Max, Cyclohexan}} = 262.5 \text{ nm}$ ($\xi = 10600$; $\Delta E = 109 \text{ kcal/mol}$). Der längerwellige $n-\pi^*$ -Uebergang gibt dem Radikal 2a eine blau-violette Farbe, während 2b durch den längerwelligen Ausläufer seines $n-\pi^*$ -Ueberganges rotgelb gefärbt ist ⁴⁰⁾.

Das längstwellige Maximum von 2a ist in Methanol stark bathochrom verschoben. Dieses Verhalten von 2a läßt sich dadurch plausibel erklären, daß in Methanol überwiegend die längerwellig absorbierende Konformation 2aZ vorliegt, während in den anderen Lösungsmitteln die Konformation 2aE vorherrscht⁸¹⁾.



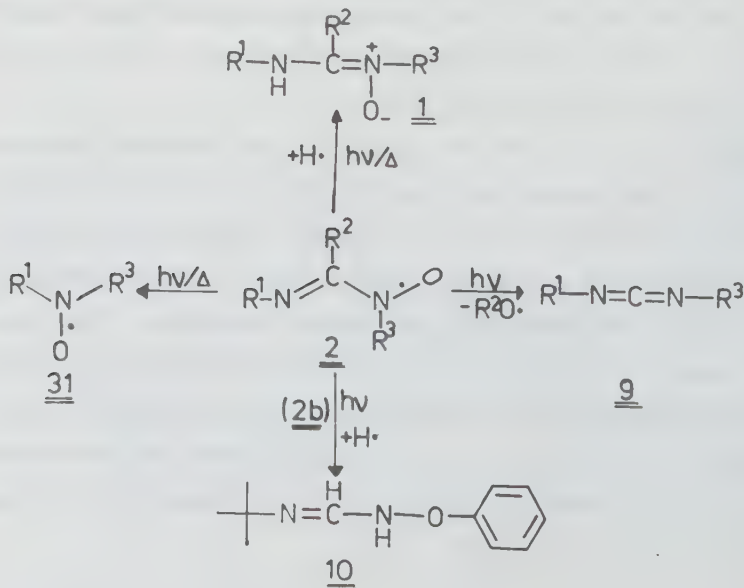
Durch das verstärkte Auftreten der längerwellig absorbierenden 2aZ-Konformation in polaren Lösungsmitteln wird auch die bathochrome, dem $n \rightarrow \pi^*$ -Uebergang eigentlich widersprechende Verschiebung²⁷⁾ der längstwelligen Absorption von 2a, erklärlich. 2b nimmt in allen Lösungsmitteln anscheinend nur die E-Konformation ein⁸¹⁾ und zeigt somit auch die beim Uebergang zu polaren Lösungsmitteln für $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungen geforderte hypsochrome Verschiebung²⁷⁾.

Vergleicht man die Elektronenspektren der Amidinyloxide mit denen der entsprechenden Amidin-N-oxide, so fällt auf, daß die Amidin-N-oxide eine relativ starke hypsochrome Verschiebung zeigen, während die Spektren der Amidinyloxide eher leichte bathochrome Verschiebungen aufweisen. Offensichtlich ist der Grundzustand der Amidinyloxide wesentlich unpolarer als der der entsprechenden Amidin-N-oxide, was sich z.Bsp. auch in einer besseren Löslichkeit der Aminyloxide in unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan zu erkennen gibt. Aus diesen Unterschieden

heraus ist zu erwarten, daß die Photochemie der Amidinyloxide wesentlich von der der entsprechenden Amidin-N-oxide abweicht.

C 3 Bestrahlung der Amidinyloxide 2a und 2b in verschiedenen Lösungsmitteln

Die Bestrahlungen werden wie in Abschnitt B 3 in einer Umwälz-apparatur, in einigen Fällen auch in einem 100 ml-Kolben oder direkt im ESR-Röhrchen, durchgeführt. Bestrahlt wird im allgemeinen so lange, bis UV-spektrometrisch kein Amidinyloxid mehr nachzuweisen ist. Die Ausbeute- und Produktbestimmung erfolgt wie im Abschnitt B 3 (siehe auch experimentellen Teil). Die Ergebnisse dieser Bestrahlungen sind in Tabelle 10 aufgeführt. Folgendes Formelschema gibt eine Uebersicht über die Photochemie der Amidinyloxide:



Amidinylloxid Vers.	Lösgm.	Konz. mol/l	Bestr.-Zt. min	<u>6</u> Ha	<u>7</u> Am	<u>11</u> Fa	<u>9</u> CD	<u>10</u>	Azobzl (<u>13b</u>)
<u>2a</u> ^{I)}	39 II) Benzol	5.0 10 ⁻³	400	65	Sp.	10	3	3	
	40 CH ₃ OH	1.2 10 ⁻⁴	15	95	-	-	Sp.	-	
	41 Cycloh.	2.5 10 ⁻³	175	57	3	22	2	8	
	42 III) Cycloh.	5.0 10 ⁻³	47	81	Sp.	9	Sp.	4	
	43 IV) Benzol	2.5 10 ⁻³	-	75	-	-	-	14	
<u>2b</u> ^{V)}	44 Benzol	5.0 10 ⁻³	164	34	7	35	Sp.	2	12 Sp.
	45 VI) Benzol	5.0 10 ⁻³	260	13	11	40	Sp.	4	18 Sp.
	46 CH ₃ OH	1.3 10 ⁻⁴	3	95	-	-	-	-	-
	47 Cycloh.	2.5 10 ⁻³	79	-	3	27	Sp.	44	22 -
	48 III) Cycloh.	2.5 10 ⁻³	4	36	3	17	-	-	23 -
	49 IV) Cycloh.	2.5 10 ⁻³	-	44	-	19	-	Sp.	- VII)
	50 THF	2.5 10 ⁻³	100	18	4	38	-	10	14 -
<u>2c</u> ^{I)}	51 VIII) Cycloh.	2.5 10 ⁻³	200	-	-	46	15	6	

I) Oxidation zum Amidinylloxid verläuft nahezu quantitativ.

II) Im Bestr.-Gemisch wg. Biphenyl nachgewiesen III) 250 mg Benzophenon vor d. Bestr. zugesetzt

IV) Diese Amidinylloxid-Lösung wird nicht bestr., sondern bei 35 °C bis zum Oel eingeeengt.

V) In diesem Konzentrationsbereich wurden bei der Oxidation von 1b nur etwa 50-70 % 2b erhalten.

VI) Ueber das Verschwinden von 2b hinaus bestrahlt.

VII) 28 % einer unbekannten Verbindung nachgewiesen

VIII) 17 % Amidinylloxid 2c und ca. 10 % einer unbekannten Verbindung nach d. Bestr. NMR-spektros-

kopisch und geringe Mengen 32 massenspektroskopisch nachgewiesen.

Tabelle 10 Bestahlungsergebnisse (in %) der Amidinylloxide 2a, 2b und 2c in verschiedenen Lösgm.

Alle Bestahlungen wurden unter Stickstoff und Duran 50- bzw. Solidex-Glas durchgeführt.

Der Zerfall einiger Amidinyloxide zu 3l ist in Tabelle 10 nicht aufgeführt, da diese Reaktionen nur ESR-spektroskopisch untersucht wurden. Im folgenden werden die photochemischen Reaktionsweisen der Amidinyloxide einzeln diskutiert.

C 3.1 Die Rückreaktion zum Amidin-N-oxid

Wie aus Tabelle 10 hervorgeht, wird bei Belichtung der Amidinyloxide, vor allem in Alkohol, relativ viel Amidin-N-oxid zurückgebildet. Diese Reaktion läßt sich effektiv mit Benzophenon auf Kosten der Carbodiimid-Bildung sensibilisieren (Tabelle 10, Vers. 41/42 und 47/48). Angeregtes Benzophenon ($E_T = 69 \text{ kcal/mol}$)⁶⁴⁾ sollte nur in der Lage sein, $n-\pi^*$ -Uebergänge bei 2a und wahrscheinlich auch bei 2b ($n-\pi^*$ -Absorption beginnt bei ca. $500 \text{ nm} = 57 \text{ kcal/mol}$) zu sensibilisieren, während die $\pi-\pi^*$ -Uebergänge hierfür energetisch zu hoch liegen. Da die Rückreaktion zum Nitron, d.h. die Wasserstoffabstraktion vom Lösungsmittel oder einem anderem Molekül, durch Benzophenon wesentlich beschleunigt wird, ist die Annahme berechtigt, daß die Rückreaktion zum Amidin-N-oxid über einen angeregten $n-\pi^*$ -Zustand des Radikals abläuft, während das Carbodiimid möglicherweise aus einem angeregten $\pi-\pi^*$ -Zustand resultiert. Hier besteht offensichtlich eine Analogie zur Photoreduktion von Ketonen⁶⁴⁾ bei denen auch nur der angeregte $n-\pi^*$ -Triplet-Zustand photoreduktiv wirkt. Welche Multiplizitäten bei der Photoreduktion bzw. der Carbodiimid-Bildung der Amidinyloxide 2a - 2c eine Rolle spielen, läßt sich aus den Versuchen mit Benzophenon nicht ohne weiteres sagen. Eine Quartett-Sensibilisierung

des Amidinyloxids durch angeregtes Benzophenon ist wegen der hohen Energie des Quartett-Amidinyloxid-Zustandes unwahrscheinlich ⁸³⁾.

Die Rückreaktion zum Amidin-N-oxid hängt einmal von der Reaktivität des angeregten Amidinyloxids und zum anderen von der C-H-Bindungsenergie des Lösungsmittels ab. Offenbar ist das Amidinyloxid 2b hinsichtlich der photochemischen Rückreaktion reaktiver als 2a. Berücksichtigt man die wesentlich höhere Energie des $n-\pi^*$ -Ueberganges von 2b im Vergleich zu 2a, so wird auch die erhöhte Reaktivität von 2b verständlich. Hierbei ist jedoch zu bedenken, daß die Amidinyloxide 2a und 2b in verschiedenen Bereichen absorbieren und die Strahlungsintensität der benutzten Hg-Hochdrucklampe TQ 150 in diesen Bereichen nicht unbedingt gleich ist.

Obwohl die Energiewerte der $n-\pi^*$ -Uebergänge beider Amidinyloxide 2a und 2b allein zu niedrig sind, um einen Angriff auf C-H-Bindungen zu bewirken ⁸⁴⁾, erfolgt trotzdem bei Bestrahlung eine effektive Photoreduktion, da die Reaktivität des angeregten Amidinyloxids durch den bei der Oxidation gewonnenen Energiebetrag ΔE_{Ox} wesentlich erhöht wird (Abb. 15). Die genauen Energiebeträge ΔE_{Ox} und für den Prozeß: Hydroxyamidin (H) $\longrightarrow$ Amidin-N-oxid (N) sind nicht bekannt.

Wie sich aus den Belichtungszeiten in Tabelle 10 grob entnehmen läßt, nimmt die Reaktionsfähigkeit gegenüber dem Lösungsmittel bei beiden Amidinyloxiden 2a und 2b in der Reihenfolge Benzol^{x)} - Cyclohexan-Methanol zu, was auf der abnehmenden C-H-Dissoziations-

x) Bei Benzol erfolgt die H-Abstraktion wahrscheinlich nicht direkt, sondern über einen σ -Komplex aus Radikal + Benzol.

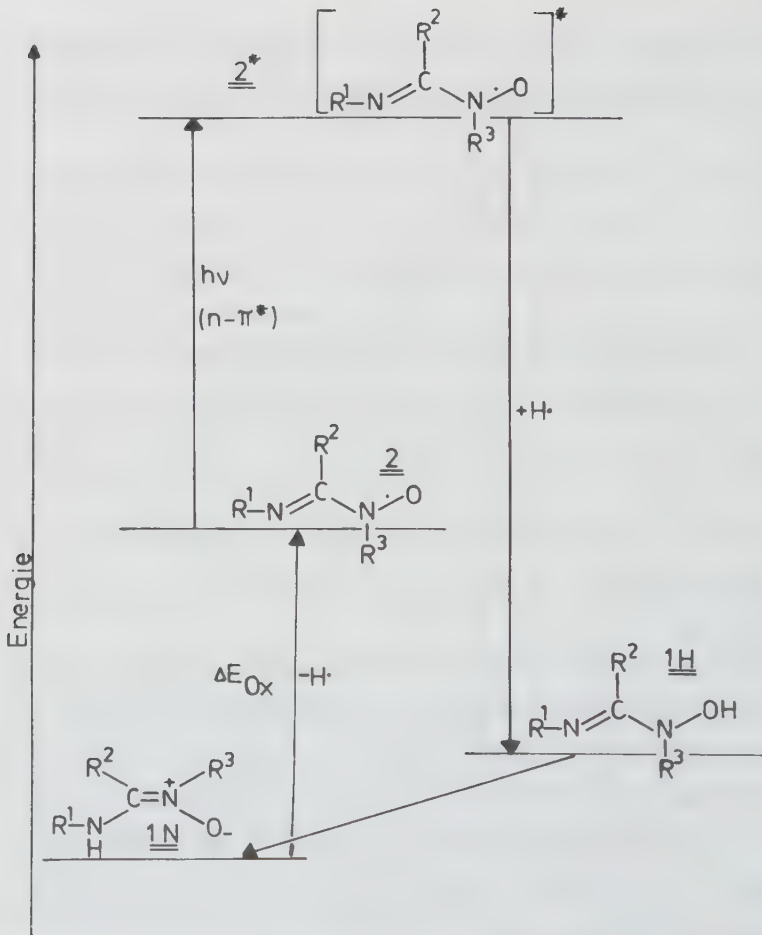
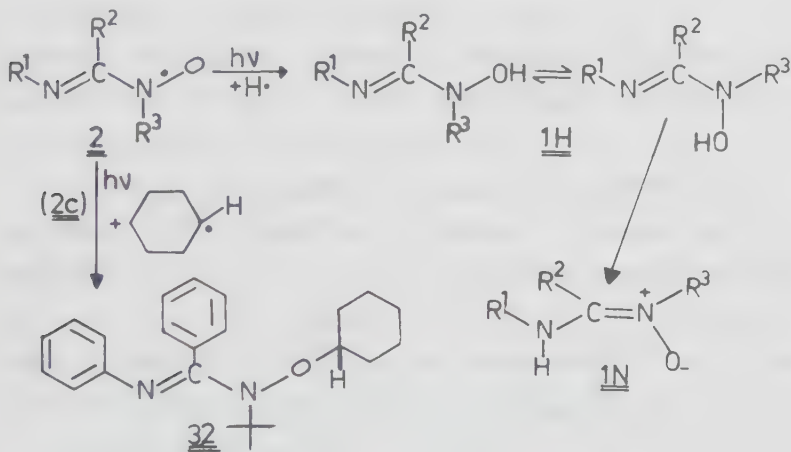


Abb.15 Energieschema zur Photoreduktion der Amidinyloxide.

Die Zeichnung ist nicht maßstabsgerecht.

energie des Lösungsmittels beruht. Es ist anzunehmen, daß bei der Photoreduktion der Amidinyloxide in Analogie zu den aromatischen Ketonen ⁶⁴⁾⁸²⁾ im Primärschritt das Hydroxyamidin entsteht, d.h. der Aminyloxid-Sauerstoff abstrahiert den Wasserstoff und nicht

der Azomethin-Stickstoff. Dieses Hydroxyamidin lagert sich offenbar schnell in das stabilere Amidin-N-oxid um. Versuche, das intermediäre Hydroxyamidin IR-spektroskopisch an Hand der OH-Valenzschwingung in Lösung nachzuweisen, ergaben keinen echten Hinweis auf diese Zwischenstufe (Vgl. auch Kap. B 2.1). Isolieren läßt sich jedenfalls nur das Nitron-Tautomere.



Die bei der Photoreduktion der Amidinyloxide denkbare Kombination des Amidinyloxids mit einem Lösungsmittelradikal zu Verbindungen der Art 32 ließ sich nur bei Bestrahlung des Amidinyloxids 2c in Cyclohexan massenspektrometrisch in geringem Ausmaß belegen. Bei Belichtung in Benzol konnten weiterhin geringe Mengen Biphenyl chromatographisch nachgewiesen werden. Dinerstein et.al.⁸⁵⁾ fanden bei der Photoreduktion von Piperidinyloxiden in Toluol Kombinationsprodukte zwischen dem Benzylradikal und dem Aminyloxid in relativ großer Menge, was wahrscheinlich mit der größeren Lebens-

Bei der Photoreduktion der Amidinyloxide spielen Konformationen keine wesentliche Rolle, jedoch bei dem intramolekularen Prozeß der photochemischen Carbodiimid-Bildung. Offenbar stellt die planare E-Konformation für einen intramolekularen Wanderungsprozeß die günstigste dar. Wie H.G. Aurich⁸¹⁾ nachweisen konnte, liegen praktisch alle Amidinyloxide - Ausnahme 2a in Methanol - in der E-Konformation vor. Anscheinend spielt bei der photochemischen Carbodiimid-Bildung auch die Wahl des Lösungsmittels eine Rolle. So fällt die relativ hohe Ausbeute an 9 bei Bestrahlung von 2b in Cyclohexan auf .

Interessant ist in diesem Zusammenhang das Experiment 43, bei dem das Amidinyloxid 2a bei 35 °C eingeeengt wird, wobei ca. 15 % Carbodiimid entstehen. Ähnliche Versuche mit 2b und 2c ergaben kein Carbodiimid. Offenbar wird beim Einengen von 2a das Carbodiimid über einen thermischen Mechanismus⁸⁶⁾ gebildet, der noch einer genauen Untersuchung bedarf.

C 3.3 N-tert. Butyl-N'-phenoxy-formamidin 10

Bei der Bestrahlung von 2b in Benzol, Cyclohexan und THF läßt sich zum Teil in relativ guten Ausbeuten dünn-schicht-chromatographisch ein gelblich-braunes Öl abtrennen, das in Äther aufgenommen mit HCl-Gas einen weißen kristallinen Niederschlag vom Schmp. 160 °C ergibt. Die Analyse und Massenpeak dieses Hydrochlorids sind identisch mit denen vom Hydrochlorid von 1b, d.h. beide Verbindungen sind isomer. Auch sind die NMR-Spektren der Ausgangsverbindung und des Photoprodukts nahezu gleich. Lediglich die IR-Spektren unterscheiden sich besonders im

Bereich zwischen 1200 und 800 cm^{-1} .

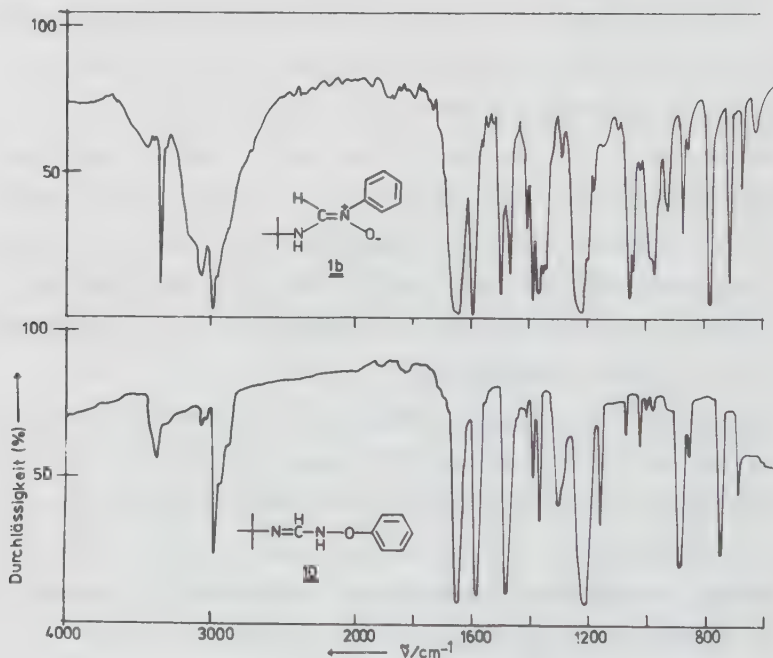
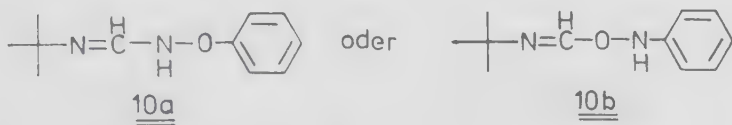


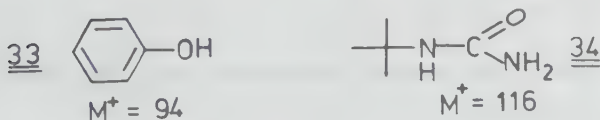
Abb.16 IR-Spektren von N¹-tert.-Butyl-N²-phenyl-formamidin-N²-oxid **1b** (IR/KBr) und N-tert.-Butyl-N¹-phenoxy-formamidin **10** (IR/Film).

So ist die für die NO-Valenzschwingung im Nitron **1b** verantwortliche Bande bei 1032 cm^{-1} im Spektrum von **10** nicht vorhanden. Dafür erscheint bei **10** jedoch eine starke Absorption bei 890 cm^{-1} , die bei **1b** nicht sehr ausgeprägt ist. Diese Bande entspricht wahrscheinlich einer NO-Einfachbindungsvalenzschwingung³⁷⁾. Als weitere Strukturelemente sind den IR-Spektren von **10** ein mono-substituierter Phenylring, eine C=N-Valenzschwingung bei

1650 cm^{-1} , aliphatische und aromatische C-H-Valenzschwingungen um 3000 cm^{-1} und eine N-H-Valenzschwingung bei 3380 cm^{-1} zu entnehmen. Außer diesen analytischen und spektroskopischen Daten ist für die Strukturaufklärung ein weiteres wichtiges Kriterium, daß sich die Verbindung 10 nicht mehr mit PbO_2 zum Amidinyl-oxid 2b oxidieren läßt. Für 10 bieten sich somit zwei mögliche Strukturen an:



Aus den bisherigen Daten ist nicht einwandfrei zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu unterscheiden. Hydrolyseversuche von 10 in mit Methanol versetzter verdünnter Natronlauge ergeben eine Verbindung mit einem um 18 Masse-Einheiten gegenüber der Ausgangsverbindung ($M^+ = 192$) erhöhten Molekularpeak ($M^+ = 210$). Durch exakten Vergleich der Massenspektren von 10 und dem "Hydrolyseprodukt" 35 ergibt sich für die Verbindung 10 praktisch nur die Struktur 10a, für die vor allem die Bruchstücke 33 und 34 im Massenspektrum des Hydrolyseprodukts 35 und das Bruchstück 33 im Massenspektrum des Hydrochlorids 10·HCl sprechen (Abb.17).



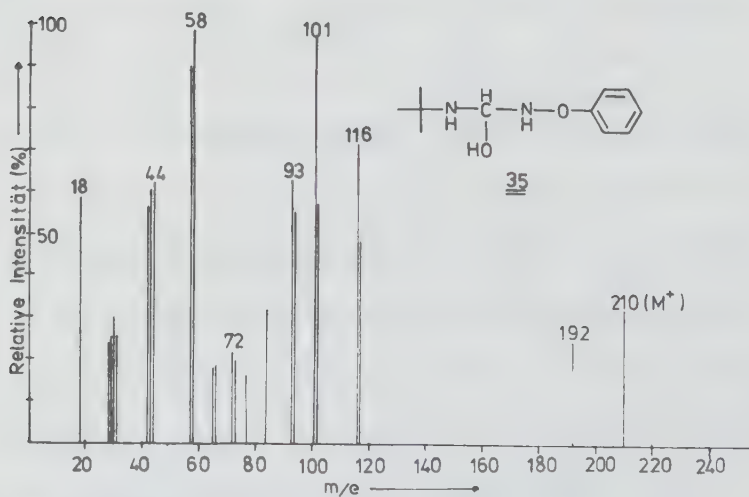
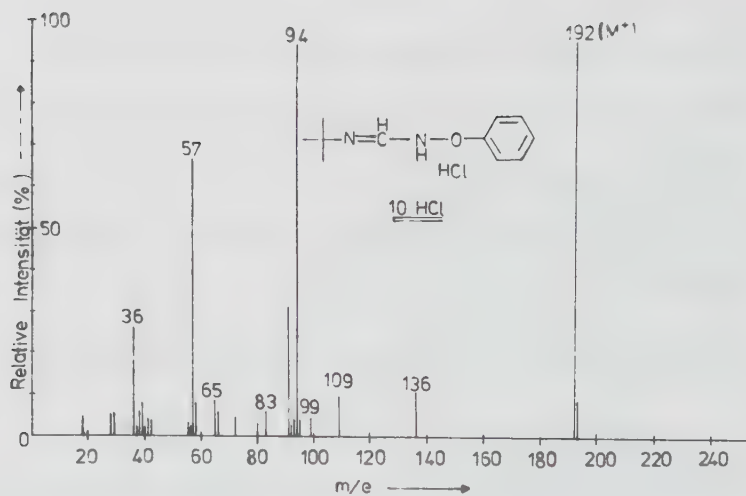
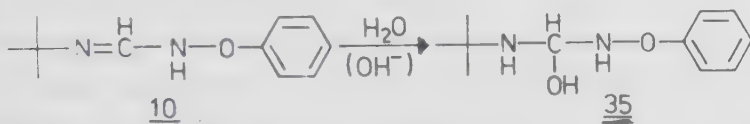
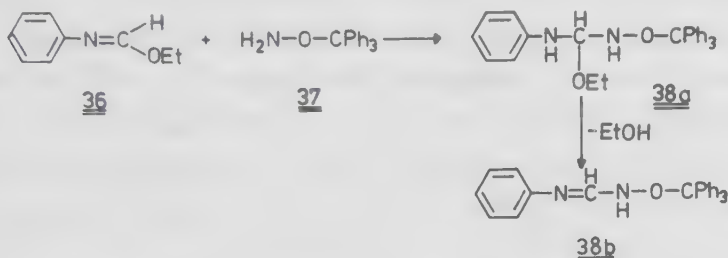


Abb.17 Massenspektren des Hydrochlorids 10.HCl und dessen Hydrolyseprodukts 35

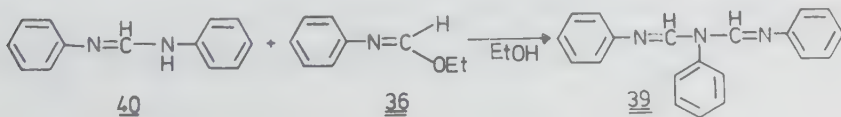
Das "Hydrolyseprodukt" 35 stellt sozusagen eine relativ stabile Wasseradditionsverbindung an 10 dar. Diese Additionsreaktion wird offenbar durch Basen katalysiert.



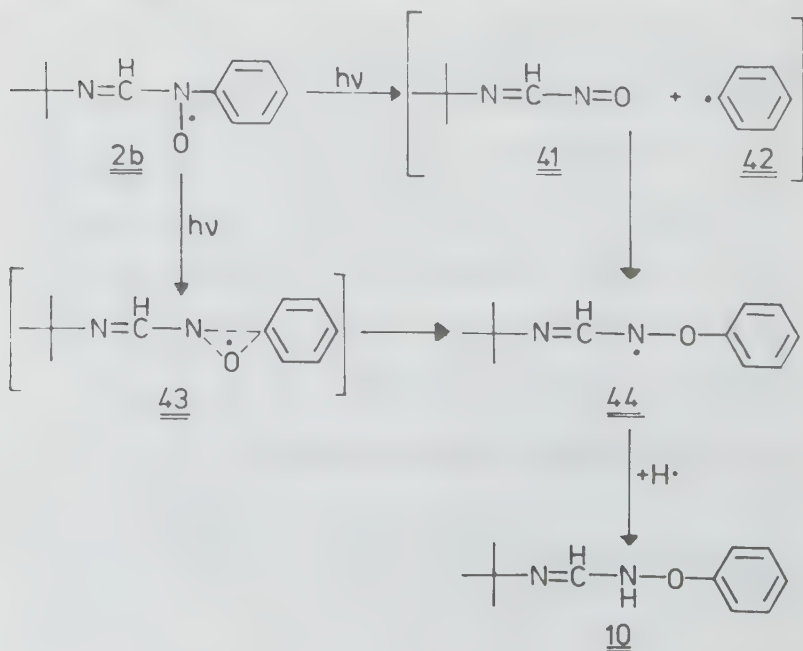
Um die Struktur von 10 zu untermauern, wurde ein analoges System synthetisiert. Hierbei wurde der Iminoester 36 ⁸⁷⁾ mit dem O-substituierten Hydroxylamin 37 ¹¹⁷⁾ in Aethanol umgesetzt.



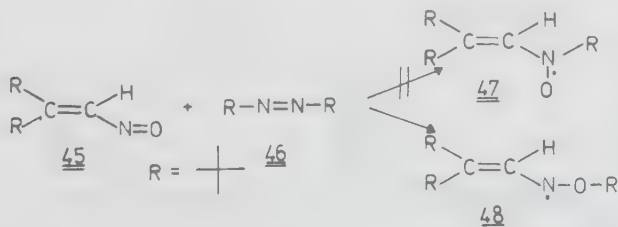
Eigentümlicherweise bleibt diese Reaktion, wie sich NMR-spektroskopisch nachweisen ließ, auf der Stufe 38a stehen, die formal dem Hydrolyseprodukt 35 entspricht. Erst bei längerem Trocknen im Vakuum geht 38a unter Abspaltung von Aethanol in 38b über. Die chemische Verschiebung des α -C-H-Protons und die Lage der CN-Valenzschwingung von 10 und 38b ähneln sich stark (10: $\delta_{\alpha\text{-C-H, CDCl}_3}$ = 6.84 ppm, ν_{CN} = 1660 cm^{-1} ; 38b: $\delta_{\alpha\text{-C-H, CDCl}_3}$ = 6.90 ppm, ν_{CN} = 1642 cm^{-1}). Die Verbindung 39 ist als Reaktionsprodukt des Iminoesters 36 mit Diphenyl-formamidin 40 aufzufassen:



Das Formamidin 40 ist aus Anilin, das sich möglicherweise aus 38 oder auf anderem Wege gebildet hat, und 36 entstanden. Die Verbindung 10 ist eindeutig ein Photoprodukt des Amidinyl-oxids 2b. So ließ sich 10 bei der Thermolyse von 1b in Benzol nicht einmal in Spuren nachweisen, obwohl Nitronen bekannt sind ²⁾⁸⁸⁾, die bei höheren Temperaturen in die entsprechenden Oximäther umlagern. So konnten E.J.Grubbs et.al. ⁸⁸⁾ nachweisen, daß die thermische Umlagerung von α, α -Diphenyl-N-benzhydryl-nitronen zum entsprechenden Oximäther homolytisch unter Bildung eines intermediären Iminoxyl-Radikals verläuft. Auch bei der Belichtung von 2b ist im Primärschritt eine homolytische Spaltung der N-Phenyl-Bindung anzunehmen. Die entstandene Nitrosoverbindung 41 und das Phenylradikal 42 können im Lösungsmittelkäfig über den Sauerstoff rekombinieren, wobei das Amidinyl-Radikal 44



entsteht. Dieses Radikal reagiert mit Amidin-N-oxid 1b (1b läßt sich in diesem Konzentrationsbereich nicht vollständig zu 2b oxidieren) oder dem Lösungsmittel zur reduzierten Stufe 10. Auszuschließen ist jedoch nicht, daß 44 über eine Art Drei-Zentren-Stufe 43 gebildet wird. Die Oxidation von 10 mit PbO_2 ergibt praktisch kein Radikal, während mit Nickelperoxid ein kompliziertes Radikalgemisch entsteht. Der obige Mechanismus über die intermediäre Nitrosoverbindung findet Unterstützung durch eine ähnliche Reaktion, die W. Ahrens, K. Wieser und A. Berndt ⁸⁹⁾ fanden. Beim Belichten einer Lösung von 2.2-Di-tert.-butyl-1-nitroso-äthylen 45 und 2.2-Azoisobutan 46 in Benzol erhielten sie statt des erwarteten tert.-Butyl-aminyl-oxids 47 ein recht stabiles Aminyl-Radikal 48.



C 3.4 Zerfallsreaktionen der Amidinyloxide (α -Spaltung)

Verfolgt man den Bestrahlungsverlauf der Amidinyloxide 2b und 2d ESR-spektroskopisch, so lassen sich in allen beiden Fällen radikalische Folgeprodukte nachweisen, die aus Zerfallsreaktionen der Amidinyloxide 2b und 2d resultieren. Diese neuen Radikale entstehen nur in relativ geringen Konzentrationen, so daß der Nachweis von Zwischenverbindungen kaum möglich ist.

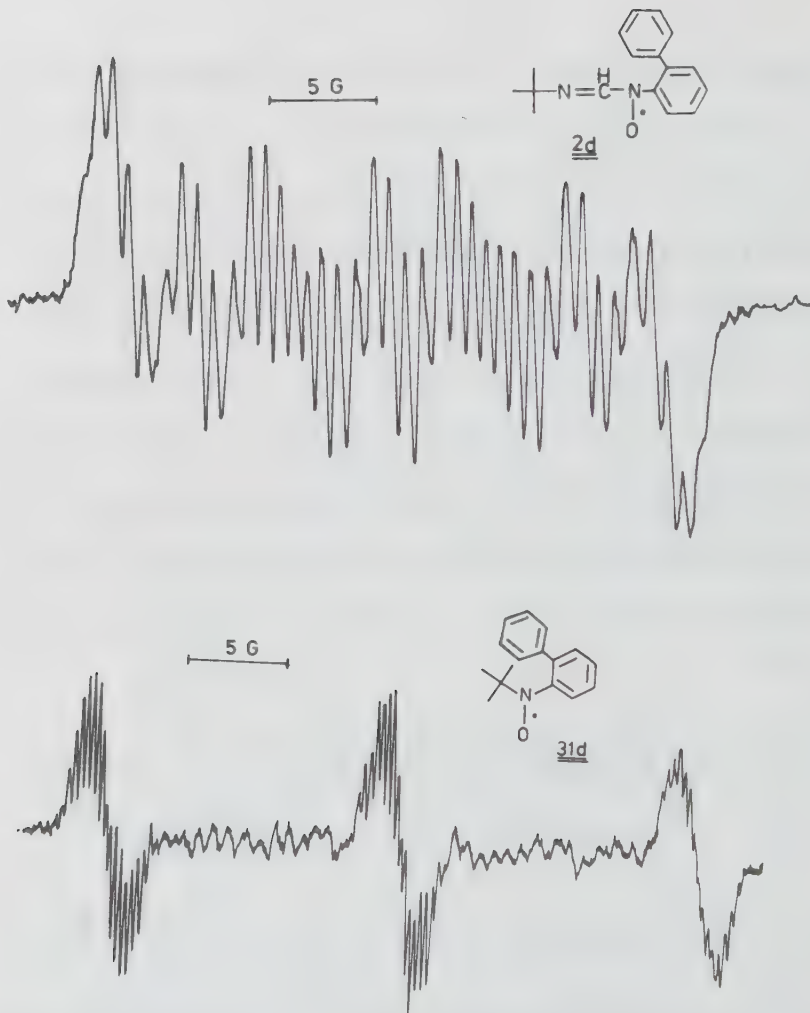
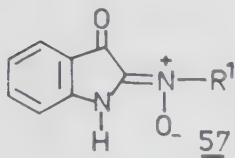


Abb.18 ESR-Spektrum des Amidinyloxids 2d in Benzol, durch Oxidation mit PbO_2 erhalten (oberes Spektrum) und des ortho-Biphenyl-tert.-butyl-aminylloxids 31d, durch Belichtung von 2d im ESR-Rohr entstanden (unteres Spektrum)

D Photochemische Untersuchungen an [3-Oxo-indolinylliden-(2)] -amin-N-oxiden 57 und [2-Oxo-indolinylliden-(3)] -amin-N-oxiden 58

Untersucht wurden einmal Amidin-N-oxide des Typs 57 und Nitrone des Typs 58, die zum Teil isomer mit den Amidin-N-oxiden 57 sind. Beide Verbindungsklassen leiten sich formal vom Isatin ab. Das System 58, das bis jetzt kaum photochemisch untersucht worden ist ⁹³⁾, wurde als Vergleich mit herangezogen, um den Einfluß des α -Amino-Substituenten auf die Photochemie der cyclischen Amidin-N-oxide 57 besser erfassen zu können.

[3-Oxo-indolinylliden-(2)]-amin-N-oxide 57



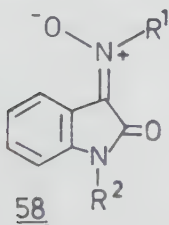
57a : $R^1 = \text{tert.-Butyl}$

57b : $R^1 = \text{iso-Propyl}$

57c : $R^1 = \text{Phenyl}$

57d : $R^1 = \text{Methyl}^{\text{I)}$

I) 57d wurde nicht photolysiert, da nur in geringen Mengen vorhanden.



[2-Oxo-indolinylliden-(3)]-amin-N-oxide 58

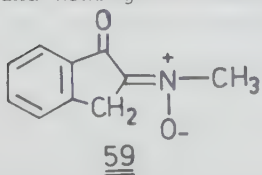
58a : $R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{Me}$

58b : $R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{H}$

58c : $R^1 = \text{Phenyl}, R^2 = \text{H}$

58d : $R^1 = \text{ortho-Biphenyl}, R^2 = \text{Me}$

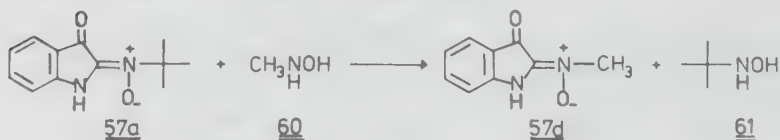
Auch an den Systemen 57 und 58 wurden eingehende spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, um mögliche tautomere Formen und Konfigurationen festzustellen. Als weitere spektroskopische



Vergleichssubstanz diente noch die Verbindung 59, bei der die α -NH-Funktion durch eine CH_2 -Gruppe ersetzt ist.

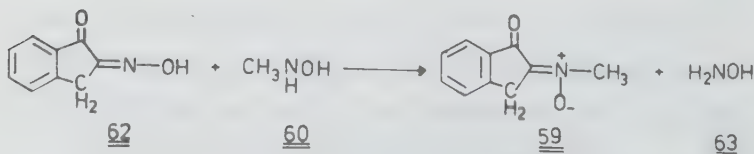
D 1 Synthesen der Verbindungen 57, 58 und 59

Die Amidin-N-oxide 57a - 57c wurden nach dem von W.Weiss ⁹⁴⁾ beschriebenen Verfahren aus Isatin-2-chlorid und dem entsprechenden Hydroxylamin in Gegenwart von Triäthylamin hergestellt. Die Verbindung 57d wurde durch Erhitzen von 57a mit einem Ueberschuß an Methylhydroxylamin-Hydrochlorid in Gegenwart äquivalenter Mengen Triäthylamin erhalten. Eigenartigerweise erfolgt der Angriff des N-Methylhydroxylamins 60 nicht an der Carbonylgruppe, sondern am Nitron-Kohlenstoff unter Verdrängung von N-tert.-Butylhydroxylamin 61.



Die Nitrone 58 wurden durch Kondensation von Isatin bzw. N-Methyl-isatin mit den entsprechenden Hydroxylaminen erhalten. Das Nitron mit $\text{R}^1 = \text{tert.}-\text{Butyl}$ konnte auf diesem Wege nicht einmal in Spuren hergestellt werden.

Die Verbindung 59 wurde nach B.Fistert ⁹⁵⁾ aus 2-Oximino-indanon 62 und N-Methyl-hydroxylamin 60 synthetisiert.



D 2 Spektroskopische Untersuchungen an den cyclischen Nitronen

D 2.1 Elektronenspektren

Die meistens gelb bis rot gefärbten Verbindungen des Typs 57 und 58 wurden in Cyclohexan, THF und Methanol vermessen (Tabelle 11). Die Elektronenspektren dieser Nitrone sind erheblich komplexer als die der offenkettigen Amidin-N-oxide 1a - 1d. Die längstwellige Absorption von 57a - 57c im sichtbaren Bereich läßt sich auf Grund der bathochromen Verschiebung eindeutig einem $\pi-\pi^*$ -Uebergang zuordnen. Diese Bande, die einer Absorption

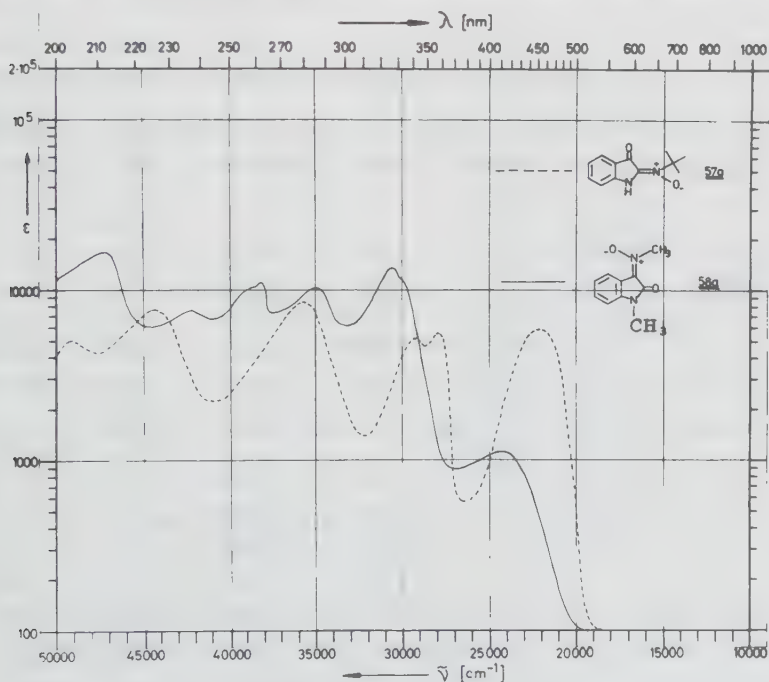


Abb.19 Elektronenspektren der Nitrone 57a und 58a in Cyclohexan.

Die Elektronenspektren von 57b-c bzw. 58b-d ähneln stark denen von 57a und 58a.

Nitron	Cyclohexan	THF	CH ₃ OH
<u>57a</u>	457.4 (8900)	470.7 (8160)	470.8 (6500)
	358.6 (8880)	363.6 (8200)	357.3 (8500)
	343.0 (8400)	350.0 (7700)	347 S
	281.5 (13300)	284.2 (14000)	267.1 (14300)
	226.7 (11200)	-	224.7 (11800)
<u>57b</u>	453.4 (8600)	464.8 (8000)	463.3 (6700)
	350.8 (9030)	355.7 (8300)	347.0 (9500)
	336.5 (9200)	343.2 (7900)	-
	276.0 (15800)	279.3 (14300)	269.6 (15700)
	224.7 (11600)	-	222.6 (10200)
	204.7 (10400)	-	-
<u>57c</u>	464.4 (5700)	472.4 (3700)	471.2 (5100)
	350.4 (5800)	352.7 (4200)	347.7 (11150)
	279.0 (12000)	282.4 (11600)	270.3 (16000)
	206.8 (15500)	-	218.7 (14600)
<u>59</u>	331.0 (21600)	324.3 (25800)	318.3 (23900)
	323.0 (24000)	-	-
	208.7 (9100)	-	208.5 (9700)
<u>58a</u>	408.0 (925)	409 (1060)	412.0 (875)
	327.7 (13300)	328.6 (13000)	327.2 (13500)
	284.5 (10100)	284.8 (9650)	283.7 (10560)
	262.8 (11100)	263.3 (12100)	254.5 (13150)
	238.0 (7450)	-	-
	212.4 (15600)	-	211.7 (13450)
<u>58b</u>	unlöslich	400 (1500)	407 (1170)
		327.4 (12300)	327.6 (12200)
		278.1 (7700)	276.5 (7400)
		261.0 (12600)	259.4 (14000)

Tabelle 11 : Fortsetzung Seite 89

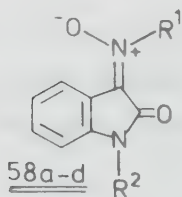
Nitron	Cyclohexan	THF	CH ₃ OH
<u>58c</u>	1.A.	1.A.	1.A.
	338.3	339.5 (9700)	338.0 (8250)
	260	262.8 (11000)	260.8 (9750)
	210.4	-	210.3 (13300)
<u>58d</u>	1.A.	1.A.	1.A.
	341.6 (12320)	-	338.6 (13000)
	331.2 (12160)	332.6 (13100)	-
	238.8 (20000)	245.2 (19650)	247.6 (19000)
	215.3 (27800)	-	213.5 (24300)

Tabelle 11 λ_{Max} - (in nm) und ϵ -Werte (in Klammern) der Nitrone 57a - c, 59 und 58a - d in verschiedenen Lösungsmitteln.
Erklärungen: S = Schulter; 1.A. = langer Anstieg der Absorptionsbande.

des gesamten Molekülgerüsts entspricht, ist im Falle der Nitrone 58a-d nur als schwacher, wesentlich kurzwelliger Anstieg zu erkennen. Die weiteren Banden in den Spektren von 57 und 58 lassen sich nicht exakt zuordnen.

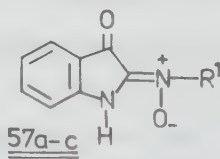
Vergleicht man die Elektromenspektren der offenkettigen Amidin-N-oxide 1a-d mit denen der cyclischen 57a-c, so zeigt sich deutlich, daß das chromophore System durch Cyclisierung über eine Carbonylgruppe erheblich erweitert wird. Ein zusätzlicher Vergleich der Elektronenspektren von 57a-c mit dem von 59 zeigt, daß die längstwellige Absorption der cyclischen Amidin-N-oxide vor allem auf den NH-Chromophor in α -Stellung zur Nitron-Gruppierung zurückzuführen ist. Durch Konjugation mit dem freien Elektronenpaar am α -Amino-Stickstoff wird das π -Elektro-nensystem wesentlich erweitert, was bei einer CH₂-Gruppe in entsprechender Position nicht möglich ist.

Die Elektronenspektren der Systeme 57 und 58 unterscheiden sich vor allem durch die Lage und Intensität ihrer längstwelligen Bande. Diese Absorption wird durch Variation der Substituenten am Nitron-Stickstoff wenig beeinflusst. So besitzen alle untersuchten cyclischen Amidin-N-oxide 57a-c ihre längstwellige, intensitätsstarke Bande im Bereich von 470 nm (CH₃OH) und die Nitrone 58a-d ein intensitätsschwaches Maximum - bei 58c und 58d kein ausgeprägtes - im Bereich von 400 nm (CH₃OH). Die verschiedenen Absorptionen beruhen also hauptsächlich auf strukturellen Unterschieden in den cyclischen Grundchromophoren 57a-c und 58a-d.



$$\lambda_{\text{Max, CH}_3\text{OH}} = \sim 400 \text{ nm}$$

$$\epsilon = \sim 1000$$



$$\lambda_{\text{Max, CH}_3\text{OH}} = \sim 470 \text{ nm}$$

$$\epsilon = \sim 6000$$

Beide Systeme enthalten die gleiche Anzahl π -Elektronen und die gleiche Anzahl Donor- und Akzeptor-Gruppen. Eine Deutung der unterschiedlichen Spektren von 57 und 58 bietet sich somit im Sinne des Satzes von der "Inversion der Auxochrome" an: 128)

Für Verbindungen vom Typ I :



findet man eine relativ langwellige Lichtabsorption. Dagegen weisen alle Verbindungen, in denen Donor- und Akzeptor-Gruppen direkt

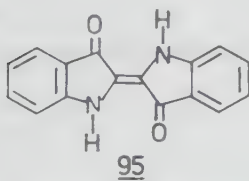
verknüpft sind, besonders vom Typ II :



eine wesentlich kürzerwellige Absorption auf.

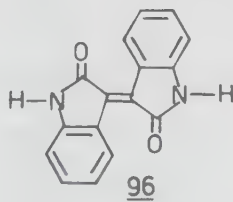
Im System 57 sind Donor-(N)- und Akzeptor-(CO)-Gruppe über ein konjugiertes System miteinander verbunden, wodurch sich die relativ langwellige Absorption von 57 erklären läßt, während im System 58 die gleichen Gruppen direkt miteinander verknüpft sind, was einer kurzzeitig und schwach absorbierenden Säureamid-Funktion entspricht.

Eine schöne Parallele zu den obigen Befunden zeigt sich in den Absorptionen der kürzlich von W. Lüttke et.al.¹²⁸⁾ untersuchten Verknüpfungsisomeren des Indigo. So absorbiert Indigo 95, entsprechend dem System 57, wesentlich längerwellig als Isoindigo 96, entsprechend dem System 58.



$$\lambda_{\text{Max, DMSO}} = 624 \text{ nm}$$

$$\epsilon = 42300$$



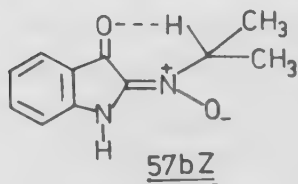
$$\lambda_{\text{Max, DMSO}} = 491 \text{ nm}$$

$$\epsilon = 36600$$

D 2.2 NMR-Spektren

Die Protonen-NMR-Spektren von 57a-d zeigen die erwarteten Signale. Lediglich bei 57b ($R^1 = \text{iso-Propyl}$) fällt auf, daß das

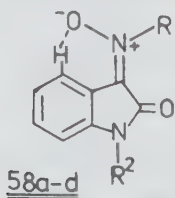
Heptuplett des Methin-Protons der Isopropylgruppe im Vergleich zu anderen Isopropylnitronen stark zu niederem Feld verschoben ist. Das läßt auf eine Z-Konfiguration des Nitrons schließen,



in der dieses Proton durch unmittelbare Nachbarschaft der Carbonylgruppe zusätzlich entschirmt wird ⁹⁴). Die Elektronenspektren der Amidin-N-oxide 57a-c ähneln stark in ihrem Aussehen

denen von 57b. Deshalb ist die Annahme berechtigt, daß 57a und 57c ebenfalls in der Z-Konfiguration vorliegen.

In den NMR-Spektren der Nitrone 58a-d fällt auf, daß das Multiplett der aromatischen Protonen in relativ weit voneinander entfernte Gruppen aufgespalten ist (Abb. 21, Kap. D 3.1). Das Proton in 4-Position, also in direkter Nachbarschaft zur Nitrongruppierung, ist stark zu tieferem Feld verschoben, was auf eine Nitron-Konfiguration schließen läßt, bei der sich der Nitron-Sauerstoff in unmittelbarer Nähe des 4-Protons befinden muß, wodurch wie oben eine zusätzliche Entschirmung bewirkt wird.



E-Konfiguration

D 2.3 IR-Spektren

Die Nitrone 57a-d, 59 und 58a-d wurden im allgemeinen im festen Zustand (IR/KBr) vermessen. Lediglich von 57a und 57c wurden IR-Spektren in Lösung aufgenommen (Tabelle 12).

Nitron	Lösgm. oder IR/KBr	Konz. mol/l	ν_{NH}	ν_{CO}	ν_{CN}	ν_{NO}
<u>57a</u>	IR/KBr	-	3359	1680	1618	1177
	CHCl ₃	1.4 10 ⁻¹	3427	-	-	-
			3265 b ^{I)}			
	CHCl ₃	3.5 10 ⁻³	3427	1691 ^{III)}	1614	- ^{II)}
				1684		
	CCl ₄	9.2 10 ⁻³	3413	1683	1621	1183
			3170 b ^{I)}			
<u>57b</u>	IR/KBr	-	3143 b	1691	1620 ^{III)}	1208 ^{III)}
					1560	1189
<u>57c</u>	IR/KBr	-	3300	1690	1561	1133
	CHCl ₃	8.4 10 ⁻²	3415	1698	1570	-
			3190 b ^{I)}			
<u>57d</u>	IR/KBr	-	3150 b	1696	1626 ^{III)}	1220 ^{III)}
					1595	1198
<u>59</u> ^{IV)}	IR/KBr	-	-	1678	1556	1268
<u>58a</u>	IR/KBr	-	-	1683	1571	1245
<u>58b</u>	IR/KBr	-	3143 b	1691	1563	1221 ^{III)}
			3170 b			1200
<u>58c</u>	IR/KBr	-	3150 b	1702	1536	1258 ^{III)}
			3180 b			1195
<u>58d</u>	IR/KBr	-	-	1709	1543	1237
<u>79c</u>	IR/KBr	-	3210	1739	1651	-

b = breite Bande

I) gebundene NH-Valenzschwingung, verschwindet beim Verdünnen.

II) NO-Valenzschwingung durch CHCl₃-Eigenabsorption verdeckt.

III) Dublett, eindeutige Zuordnung nicht möglich.

IV) Auch die Verbindung 59 liegt ausschließlich in der Nitron-Form vor, wie sich NMR-spektroskopisch nachweisen ließ.

Tabelle 12 Charakteristische IR-Banden der Nitrone 57a-d, 59 und 58a-d und des Isatin-2-anils 79c in cm⁻¹.

Wie Tabelle 12 zeigt, besitzen alle drei cyclischen Amidin-N-oxide 57a - c zum Teil recht scharfe Absorptionen oberhalb von 3100 cm^{-1} . In verdünnten Lösungen liegt diese Absorption bei 3420 cm^{-1} , welcher Wert für eine freie OH-Valenzschwingung eindeutig zutief ist ³⁵⁾. Somit läßt sich diese Bande nur einer freien NH-Valenzschwingung zuordnen, die nicht wie bei den acyclischen Amidin-N-oxiden 1a - d durch eine intramolekulare H-Brücke zum Nitron-Sauerstoff verbreitert und zu niederen Wellenzahlen verschoben ist. Banden bei höheren Wellenzahlen ließen sich nicht finden, d.h. ein mögliches Gleichgewicht zwischen dem Nitron- und Hydroxylamin-Tautomeren existiert offenbar nicht. In höher konzentrierten Lösungen tritt eine breitere Bande zwischen 3270 und 3190 cm^{-1} auf, die einer gebundenen NH-Valenzschwingung entspricht, da sie bei Verdünnung wieder verschwindet. Wie die offenkettigen Amidin-N-oxide 1a - d liegen also auch die cyclischen Amidin-N-oxide 57a - d ausschließlich in der Nitronform vor.

Aus der Lage der CO-Valenzschwingung lassen sich kaum Informationen über Struktur und Elektronenverteilung der Nitrone entnehmen. Ergiebiger in dieser Hinsicht sind jedoch die CN- und NO-Valenzschwingungen, die zum Teil als Dubletts auftreten, wodurch eine eindeutige Zuordnung erschwert wird. Wie bei den acyclischen Amidin-N-oxiden 1a - d bewirkt die NH-Gruppe in α -Position auch bei den cyclischen Amidin-N-oxiden 57a - c eine zwar nicht so ausgeprägte, aber doch deutliche Erhöhung der CN-Valenzschwingungsfrequenz. Vergleicht man die Lage der CN- bzw. der NO-Valenzschwingung von 59 mit 57d, so bewirkt der Ersatz der CH_2 -Gruppe durch eine NH-Funktion offensichtlich

eine Erhöhung der CN- bzw. Erniedrigung der NO-Valenzschwingungsfrequenz. Hierbei ist zu bemerken, daß der Einfluß des α -NH-Substituenten auf die Lage der CN- bzw. NO-Valenzschwingung nicht nur elektronischer Art sein muß, sondern auch zum Teil auf H-Brücken zum N-Oxid-Sauerstoff innerhalb des Kristallverbandes beruhen kann.

Dieser Effekt ist bei den cyclischen Amidin-N-oxiden 57a-d nicht mehr so ausgeprägt, wofür ein Grund das Fehlen der intramolekularen H-Brücke sein kann, was im Vergleich zu den acyclischen Amidin-N-oxiden 1a-1d mit dem relativ starren Fünfringsystem der cyclischen Amidin-N-oxide 57a-d zusammenhängt.

Die NO-Valenzschwingungen der cyclischen Amidin-N-oxide 57a-d liegen generell höher als die der acyclischen 1a-d, d.h. der aliphatische N-Oxidcharakter ist in den cyclischen Amidin-N-oxiden geringer als in den acyclischen.

Die cyclischen Nitrone 58a-d besitzen in α -Position an Stelle der Aminogruppe ein aromatisches System, wodurch der sog. α -Amino-Effekt, d.h. die Erhöhung der CN- bzw. die Erniedrigung der NO-Valenzschwingung, wegfällt. Die experimentellen Befunde bestätigen diese Annahme. So liegen die CN-Werte bei den Nitronen 58a-d fast generell tiefer als bei den cyclischen Amidin-N-oxiden 57a-d, während die NO-Werte erhöht sind.

D 3 Belichtung der cyclischen Nitrone 58a-d (3-Nitrone)

Wie die spektroskopischen Untersuchungen im vorhergehenden Abschnitt bewiesen haben, liegen die Systeme 57 und 58 ausschließlich in der Nitron-Form vor. Ihr photochemisches Verhalten sollte also gewisse Analogien zur Photochemie schon untersuchter Nitrone zeigen.

Die Photochemie der 3-Nitrone 58a-d wird zuerst behandelt, da die Ergebnisse leichter und eindeutiger als bei den 2-Nitronen bzw. cyclischen Amidin-N-oxiden 57a-c zu interpretieren sind.

Die Photolysen wurden im allgemeinen NMR- und UV-spektroskopisch verfolgt. Präparative Ansätze wurden in einer Umwälzapparatur bestrahlt. Das Bestrahlungsgemisch wurde dünnschichtchromatographisch aufgearbeitet. Die Identifizierung der Photoprodukte erfolgte meistens durch Vergleich mit auf anderem Wege hergestellten gleichen Verbindungen. Wie bei den acyclischen Amidin-N-oxiden 1a-d ist auch hier mit einem Lösungsmiteleinfluß auf die Photochemie zu rechnen. Deshalb wurden die Bestrahlungen in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Am eingehendsten wurde das Nitron 58a untersucht, einmal, weil es in allen Lösungsmitteln gut löslich ist und zum anderen, weil eine NMR-spektroskopische Beobachtung des Bestrahlungsverlaufes mittels der markanten Methyl-Signale leicht möglich ist.

Die Bestrahlungsergebnisse sind in Tabelle 13 aufgeführt. Eine Uebersicht über die Photochemie der Nitrone 58a-d gibt das Formelschema auf S.98. Die Reaktionsschritte werden in den folgenden Kapiteln einzeln besprochen.

Nitron Vers. Lösgm.		$N_2/O_2/L$		Bestr.-Zt.		Konz.		$\frac{58}{\text{min}}$		E		Z		$\frac{64}{\text{min}}$		Ox		Is		Carb. Azov. Chin.		$\frac{67}{\text{min}}$		$\frac{68}{\text{min}}$	
bzw. Ox.																									
<u>58a</u>	52a	THF	N ₂	270		$1.6 \cdot 10^{-3}$	29	4.5	19							43		19							
	52b	THF	O ₂	270		$1.6 \cdot 10^{-3}$	35	-	51							51		13							
	53	D-THF	L I)	68		-	50.5	Sp.	37.5							37.5		11							
	54	C ₆ H ₆	N ₂	330		$5.2 \cdot 10^{-3}$	28	1	23							23		40							
	55	C ₆ D ₆	L	146		-	40	5.5	43							43		3.5							
	56 II)	C ₆ D ₆	L	160		-	58	9.5	23							23		5.5							
	57	Aceton	N ₂	340		$5.2 \cdot 10^{-3}$	38.5	Sp.	51							51		Sp.							
	58	CH ₃ OH	N ₂	430		$6.2 \cdot 10^{-3}$	11	Sp.	10							10		49							
<u>64a</u>	59 III)	CD ₃ OD	L	0		-	5	-	77							77		18							
	60 III)	CD ₃ OD	L	200		-	9	-	6							6		57							
<u>58b</u>	61	THF	N ₂	600		$1.5 \cdot 10^{-2}$	25	-	+ IV)							+ IV)		60							
	62	CH ₃ OH	N ₂	840		$6.0 \cdot 10^{-3}$	Sp.	-	+ IV)							+ IV)		5-10							
<u>58c</u>	63	THF	N ₂	148		$6.5 \cdot 10^{-3}$	12	-	-							-		28							
	64	CH ₃ OH	N ₂	20		$1.2 \cdot 10^{-4}$	-	-	-							-		-							
<u>58d</u>	65	Benzol	N ₂	125		$3.0 \cdot 10^{-3}$	4.5	-	-							-		36							
	66	Benzol	O ₂	120		$3.0 \cdot 10^{-3}$	5	-	-							-		30							

I) L = Luft II) Produktgemisch aus Vers. 55 wurde 160 min auf 80 °C erhitzt.

III) Das durch etwas Nitron 58a und Isatin 65a verunreinigte Oxaziridin 64a wurde 200 min unter Rückfluß erhitzt.

IV) Das Oxaziridin 64b wurde dünnschichtchromatographisch und mit KJ/verd. H₂SO₄ nachgewiesen.

Tabelle 13 Bestahlungsergebnisse (in %) der 3-Nitron 58a-d und Thermolyse des Spiro-oxaziridins 64a

Bemerkungen zu Tabelle 13 :

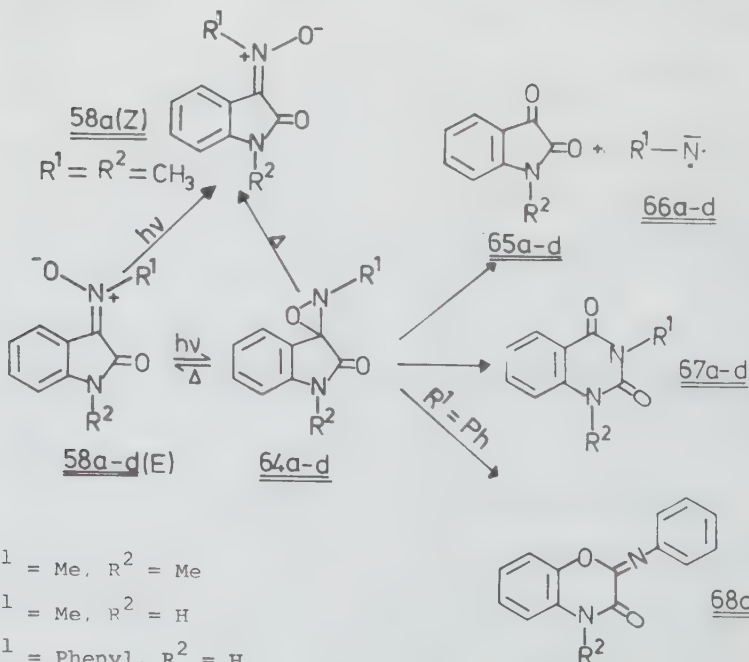
a) Abkürzungen :

Ox. = Oxaziridin ; Is = Isatin ; Carb. = Carbazol ;

Azov. = Azoverbindung ; Chin. = Chinazolin-2.4-dion

b) Die Verbindungen 58aZ und 68a-b ließen sich bis jetzt wegen der geringen Ausbeuten nicht isolieren, sondern nur dünn-schicht-chromatographisch und/oder NMR-spektroskopisch nachweisen.

c) Alle Bestrahlungen wurden unter Duran- oder Solidex-Glas durchgeführt.



a : $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Me}$

b : $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{H}$

c : $\text{R}^1 = \text{Phenyl}, \text{R}^2 = \text{H}$

d : $\text{R}^1 = \text{o-Biphenyl}, \text{R}^2 = \text{Me}$

D 3.1 Die Oxaziridin-Bildung

Bestrahlt man eine verdünnte Lösung von 58a in Cyclohexan, so sieht das Elektronenspektrum schon nach wenigen Minuten stark verändert aus (Abb. 20). Bei weiterer Belichtung verändert sich das neue Spektrum nur langsam und zwar entsteht allmählich bei 247.5 nm eine zusätzliche Bande, die dem N-Methylisatin 65a entspricht. Auch bei längerem Erhitzen der bestrahlten Lösung nimmt die Intensität des Peaks bei 247.5 nm zu.

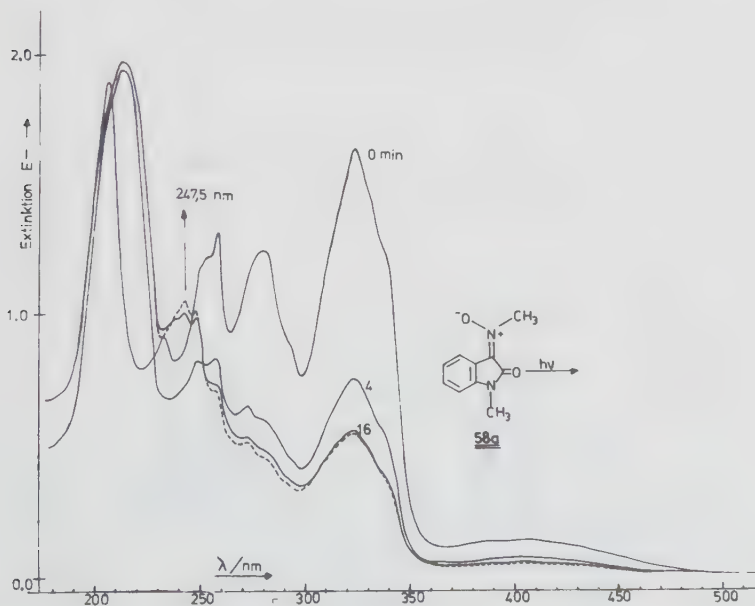


Abb. 20 UV-spektrometrischer Verlauf der Bestrahlung von 58a in Cyclohexan. Gestrichelte Kurve (---): bestrahlte Lösung 20 min unter Rückfluß erhitzt; Konz. = $1.24 \cdot 10^{-4}$ mol/l Filter: Solidex-Glas, Lampe: TQ 150

Weiterhin wirkt die bestrahlte Lösung auf KJ/verd. H_2SO_4 stark oxidierend, ein typischer Hinweis für intermediär gebildetes Oxaziridin 64a ^{43a+b)53)}.

Verfolgt man den Bestrahlungsverlauf in Deuterobenzol NMR-spektroskopisch, so treten nach wenigen Minuten zwei neue Methylpeaks gleicher Intensität bei 3.13 und 2.53 ppm auf (Abb. 21). Erhitzt man die bestrahlte Lösung, so nimmt die Intensität dieser Peaks zugunsten der Methylpeaks des Nitrons 58aE (3.93 und 2.64 ppm), des N-Methyl-isatins 65a (2.40 ppm) und einer weiteren Verbindung 58aZ (3.29 und 2.70 ppm) ab, die im folgenden Kapitel näher beschrieben wird (Tabelle 13, Vers. 55 und 56).

Führt man eine Bestrahlung von 58a im präparativen Maßstab durch (Tabelle 13, Vers. 57), so lassen sich nach 340 min 51 % Spiro-oxaziridin 64a in der eingeeengten Lösung nach-

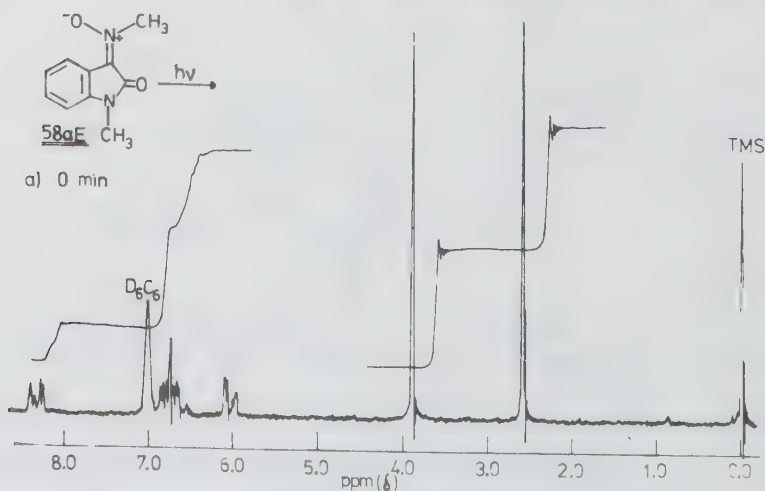


Abb. 21 NMR-spektroskopischer Verlauf der Bestr. von 58a in Deuterobenzol. a) 0 min

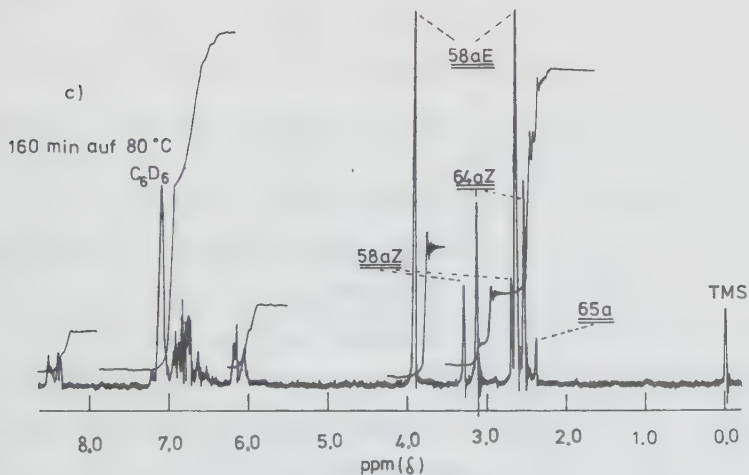
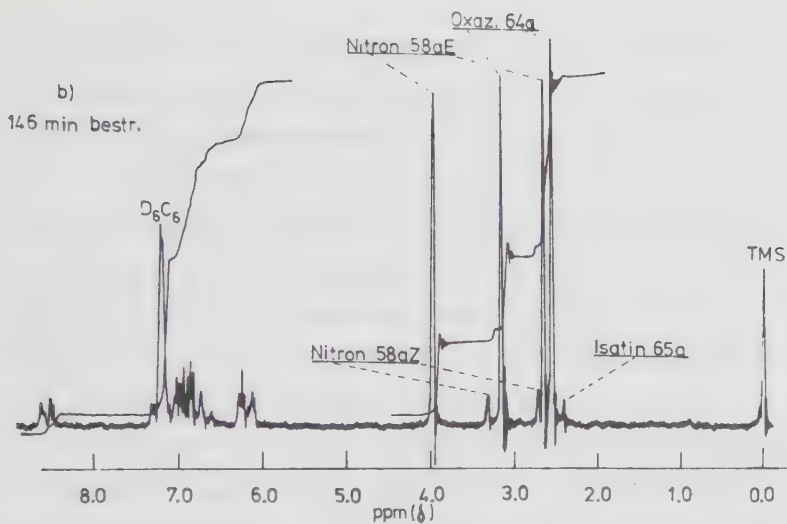


Abb.21 NMR-spektroskopischer Verlauf der Bestrahlung von 58a in Deuterobenzol. b) 146 min bestrahlt (NMR-Rohr, TQ 150). c) bestr.Lösung 160 min auf 80 °C erhitzt.

weisen. Aus dieser Lösung lassen sich nach einigen Tagen 15 - 20 mg einer gelblichen, grobkristallinen Substanz vom Schmelzpunkt 106 °C isolieren. Das Massenspektrum weist den gleichen Molekularpeak wie das Ausgangsnitron 58a auf ($M^+ = 190$). Das NMR-Spektrum zeigt neben geringen Verunreinigungen (Tabelle 13, Vers. 59) an Nitron 58a und N-Methyl-isatin 65a zwei neue Methylpeaks gleicher Intensität, deren chemische Verschiebung genau identisch ist mit denen der Peaks, die beim Be-
lichten von 58a in D_6C_6 erhalten wurden (Abb. 21). Diese neue Verbindung zersetzt sich im festen Zustand allmählich zum Nitron 58a und N-Methyl-isatin 65a, während beim Erhitzen in Methanol auch relativ große Mengen an Chinazolin-2,4-dion 67a entstehen (Tabelle 13, Vers. 60). Eine Lösung der neuen Verbindung wirkt stark oxidierend auf $KJ/verd. H_2SO_4$.

Das IR-Spektrum der neuen Verbindung weist offensichtlich keine CN- und NO-Valenzschwingung mehr auf, während die CO-Valenzschwingung ($\nu_{CO} = 1726 \text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zum Nitron ($\nu_{CO} = 1683 \text{ cm}^{-1}$) zu höheren Wellenzahlen verschoben ist. So wie schon das oben erwähnte spektroskopische und chemische Verhalten der neuen Verbindung erwarten läßt, beweist das IR-Spektrum sozusagen eindeutig, daß es sich bei dem neuen Photo-
produkt um das zum Ausgangsnitron isomere Spiro-oxaziridin 64a handelt. Die Erhöhung der Carbonylfrequenz ist auf den zur Carbonylgruppe benachbarten, relativ stark gespannten Oxaziridin-
ring zurückzuführen ³⁵⁾. Spiro-oxaziridine dieser Art sind bis jetzt noch nicht beschrieben worden ^{43a+b) 53) 96)}.

Das dem Nitron 58b entsprechende Oxaziridin 64b läßt sich dünnschicht-chromatographisch, NMR-spektroskopisch und mittels

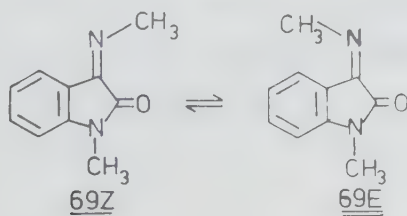
KJ/verd. H_2SO_4 eindeutig nachweisen, jedoch nicht isolieren.

Die den Nitronen 58c und 58d entsprechenden Oxaziridine 64c und 64d lassen sich nicht einmal spektroskopisch nachweisen, obwohl aus den Photoprodukten geschlossen werden muß, daß sie intermediär entstehen (Tabelle 13) ⁹³). Also bewahrheitet sich auch bei dieser Nitron- bzw. Oxaziridinklasse die Regel, daß Alkyl-oxaziridine generell stabiler als Aryl-oxaziridine sind ^{43a+b}).

D 3.2 Die Isomerisierung von 58a

Bei Bestrahlung des Nitrons 58a in Deuterobenzol läßt sich schon fast von Anfang an in geringen Konzentrationen eine weitere Verbindung (δ der Methylgruppen : 3.29 und 2.70 ppm) nachweisen, die beim Erhitzen an Intensität zunimmt (Abb. 21 c). Engt man die bestrahlte Lösung ein und nimmt sie wieder in Deutero-chloroform auf, so verschiebt sich das Signal der Methylgruppe bei 3.29 ppm (D_6C_6) in die Nähe der Nitron-Methylgruppe bei 4.20 ppm (CDCl_3), während die Lage der Isatin-Methylgruppe relativ konstant bleibt.

Ähnliche Verschiebungen treten auch beim 3-Methylimino-1-methyl-isatin 69 auf, das in einem lösungsmittelabhängigen Gleichgewicht zweier konfigurationsisomerer Formen Z und E vorliegt. Die Verbindung 69 wurde synthetisiert, um mögliche



Desoxygenierungsreaktionen von 58a nachweisen zu können. Mit Hilfe dieser Verbindung lassen sich weiterhin interessante Schlüsse hinsichtlich der Konfigurationen vom Nitron 58a und vom Oxaziridin 64a ziehen. Die Unterscheidung zwischen der Imino- und Amid-methyl-gruppe bei 69 erfolgt durch NMR-Vergleich mit dem in 1-Stellung unsubstituierten 3-Imino-methyl-isatin. Gleichgewichte wie bei 69 sind schon häufiger bei Aldiminen und Ketiminen beobachtet worden ⁹⁷⁾⁹⁸⁾. Mit zunehmender Lösungsmittelpolarität verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten der Konfiguration 69E (Tabelle 14).

Lösungsmittel	<u>69Z</u>		<u>69E</u>	
	%	ppm	%	ppm
CCl ₄	93.0	3.98	7.0	3.83
C ₆ D ₆	83.4	4.12	16.6	3.50
DCCl ₃	50.5	4.04	49.5	3.88
CD ₃ OD	40.0	3.93	60.0	3.77

Tabelle 14 Chemische Verschiebungen (δ) der 3-Iminomethyl-Gruppe beim 3-Iminomethyl-1-methyl-isatin 69 in verschiedenen Lösungsmitteln.

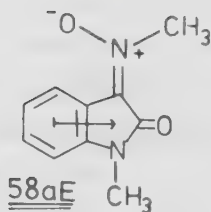
Die Zuordnung der konfigurationsisomeren Isatine 69Z und 69E ergibt sich einmal aus der Tatsache, daß die Iminomethyl-Gruppe von 69Z bei tieferem Feld erscheint als die von 69E, was durch eine geringe Entschirmung durch die benachbarte Carbonylgruppe bewirkt wird, und zum anderen aus dem sog. ASIS- (Aromatic-Solvent-Induced-Shift)- Effekt ⁹⁹⁾. Hierbei wurden die relativen

chemischen Verschiebungen der Iminomethyl-Protonen von 69Z und 69E jeweils in Benzol und CDCl_3 , miteinander verglichen. Ähnliche, aber wesentlich stärkere Verschiebungen erfahren auch die Methyl-Signale der konfigurationsisomeren Nitron-58aZ und 58aE (Tabelle 15).

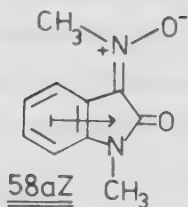
Verbindung	Δ /ppm
<u>69Z</u>	$\Delta = \delta_{\text{CDCl}_3} - \delta_{\text{D}_6\text{C}_6} = 4.04 - 4.12 = - 0.06$
<u>69E</u>	$= 3.88 - 3.50 = + 0.38$
<u>58aE</u>	$= 4.32 - 3.93 = + 0.39$
<u>58aZ</u>	$= 4.20 - 3.29 = + 0.91$
<u>64aZ</u>	$= 3.23 - 3.13 = + 0.10$

Tabelle 15 Differenz der chemischen Verschiebungen der Iminomethyl- von 69 bzw. der Nitron-methyl- von 58a sowie der N-Oxaziridin-methyl-gruppe von 64aZ in CDCl_3 und C_6D_6 .

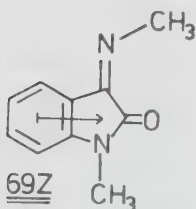
Nach H. Musso¹⁰⁰⁾ orientieren sich die Benzolmoleküle am positiven Ende des Moleküldipols, d.h. Protonen in diesem Bereich werden stärker verschoben als weiter entfernte. In den Verbindungen 58aE, 58aZ, 69Z und 69E liegt das positive Ende des Dipols ungefähr im Benzolring. Die Nitron- bzw. Iminomethyl-Gruppen von 58aZ und 69E liegen an dem positiven Ende und erfahren somit eine wesentlich stärkere Verschiebung als die entsprechenden von 58aE und 69Z, was durch das Experiment bestätigt wird.



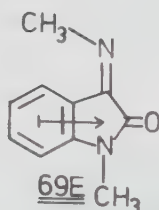
$$\Delta = 0,39 \text{ ppm}$$



$$\Delta = 0,91 \text{ ppm}$$

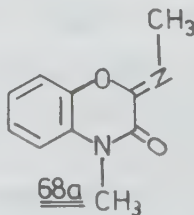
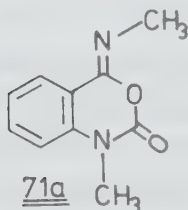


$$\Delta = -0,06 \text{ ppm}$$



$$\Delta = 0,38 \text{ ppm}$$

Auf Grund der starken Verschiebungsdifferenz von 0.91 ppm handelt es sich bei der unbekannten Verbindung in Abb. 21b und 21c nicht um das konfigurationsisomere Oxaziridin 64aE oder um die möglichen Benzoxazinone 68a oder 71a, sondern um das doppelbindungsisomere Nitron 58aZ.



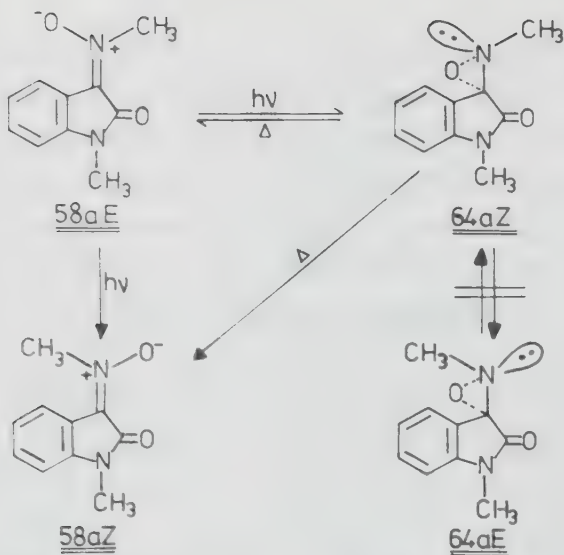
Alle drei Verbindungen: 64aE, 68a und 71a sollten geringere Verschiebungen zeigen, die etwa im Bereich des Isatin-imins 69 liegen. Weiterhin sollte ein konfigurationsisomeres

Oxaziridin 64aE thermisch nicht so stabil sein und auch nicht gleich zu Beginn der Bestrahlung entstehen.

Was schon mit Hilfe der Woodward-Hoffmann-Regeln ⁵⁰⁾

beim acyclischen Amidin-N-oxid 1a angenommen wurde, scheint sich bei 58a zu bestätigen, nämlich daß die Photoisomerisierung des Nitrons 58a zum Oxaziridin 64a stereospezifisch erfolgt, während die rückläufige thermische Ringöffnung zum Nitron 58a hier nicht mehr stereospezifisch ist, so daß zwei konfigurationsisomere Nitrone 58aZ und 58aE entstehen. Die nicht stereospezifische thermische Ringöffnung des Spiro-oxaziridins 64a stimmt mit dem Verhalten überein, das Splitter und Calvin ⁴⁷⁾ bei der Untersuchung einfacher α -Alkyl- und α -Äryl- Nitrone beobachtet haben, wogegen die Ringöffnung des Amino-oxaziridins 5a möglicherweise stereospezifisch verläuft.

Beim Belichten von 58aE erfolgt also eine stereospezifische Cyclisierung zum Oxaziridin 64aZ, wobei sich unter Zugrundelegung der Woodward-Hoffmann-Regeln die Methylgruppe auf der gleichen Seite wie im Ausgangsnitron befindet ⁴⁷⁾ (siehe auch Kap. B 3.1). Ein thermisches Durchschwingen oder Umklappen des Methyl-Substituenten am Spiro-oxaziridinring, wodurch ein Gleichgewicht zweier konfigurationsisomerer Dreiringe 64aZ und 64aE entsteht, wurde nicht beobachtet. Offensichtlich ist die für diesen Prozeß notwendige Energiebarriere zu hoch, deren Wert für einfache Alkyl-spiro-oxaziridine 25-32 kcal/Mol beträgt ⁹⁶⁾. Demnach wird also nur eine mögliche Oxaziridin-Konfiguration, nämlich 64aZ, gebildet, die thermisch in geringem Umfang zu einem Gemisch der isomeren Nitrone 58aE und 58aZ



zurückreagiert (Tabelle 13, Vers. 55 und 56). Andererseits ist es durchaus wahrscheinlich, daß 58aE zu einem gewissen Teil auch direkt photochemisch zum Nitron 58aZ isomerisiert, zumal isomeres Nitron 58aZ schon gleich zu Anfang der Bestrahlung nachzuweisen ist.

Die anderen Nitrone 58b-d können bei Belichtung prinzipiell ebenso um die CN-Doppelbindung isomerisieren. Bis jetzt konnten jedoch noch nicht einmal spektroskopische Hinweise dafür gefunden werden.

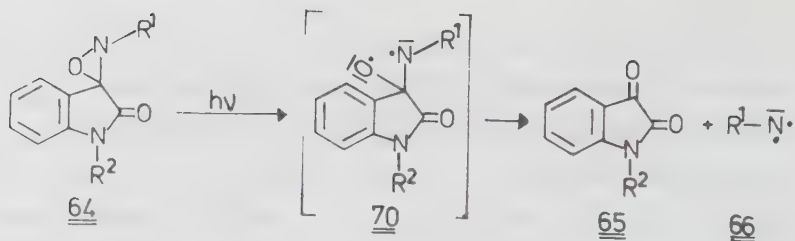
D.3.3 Die Chinazolin-2,4-dion und Isatin- bzw.-Nitren-Bildung

Wie aus Tabelle 13 hervorgeht, erfolgt die Ringerweiterung des Spiro-oxaziridins 64 zum sechsgliedrigen Chinazolin-2,4-dion-Derivat 67 thermisch (Tabelle 13, Vers. 59 und 60) und bevorzugt in protischen Lösungsmitteln (Tabelle 13,

Vgl. Vers. 54 und 56 mit 58 und 60, s.a. 62 und 64)⁷⁾¹⁰¹⁾. Der thermische Zerfall des Spiro-oxaziridins 64 zum Isatin 65 und möglicherweise Nitren 66 scheint auch in polaren Lösungsmitteln begünstigt zu werden (Tabelle 13, Vgl. Vers. 56 mit 60). Die bei einigen Bestrahlungen ebenfalls relativ hohen Ausbeuten an Isatin 65 (Tabelle 13, Vers. 54, 58, 61 und 63) sind nicht ohne weiteres vergleichbar, da hier das Isatin 65 einmal durch direkte Bestrahlung und zum andern auch durch thermischen Zerfall des Oxaziridins 64 beim Einengen (30 - 40 °C) entstanden sein kann.

Auf Grund der Analyse der Versuchsergebnisse in Tabelle 13 wird also die Chinazolin-2.4-dion -Bildung und wahrscheinlich auch der Zerfall des Oxaziridins 64 zu Isatin 65 und formal Nitren 66 durch polare protische Lösungsmittel begünstigt, was hauptsächlich auf eine verstärkte Polarisierung vor allem der α -Carbonyl-Gruppe im Oxaziridin 64 zurückzuführen ist. Inwieweit beim thermischen Zerfall der Oxaziridine 64 tatsächlich intermediär Nitrene auftreten, ist sehr schwer festzustellen. Wahrscheinlicher ist noch, vor allem bei 64a und 64b ($R^1 = CH_3$), daß die Thermolyse über eine oxidative oder auch mehrstufige radikalische Spaltung des Dreiringes verläuft ^{43b)53)}.

Bei der photochemischen Isatin- bzw. Nitren-Bildung kann man mit großer Wahrscheinlichkeit jedoch annehmen, daß im Oxaziridin-Ring primär ein homolytischer NO-Bindungsbruch erfolgt, wodurch formal die biradikalische Zwischenstufe 70 entsteht. Hierbei kann es zu einer Konkurrenzreaktion kommen, die im nächsten Abschnitt eingehend diskutiert wird.



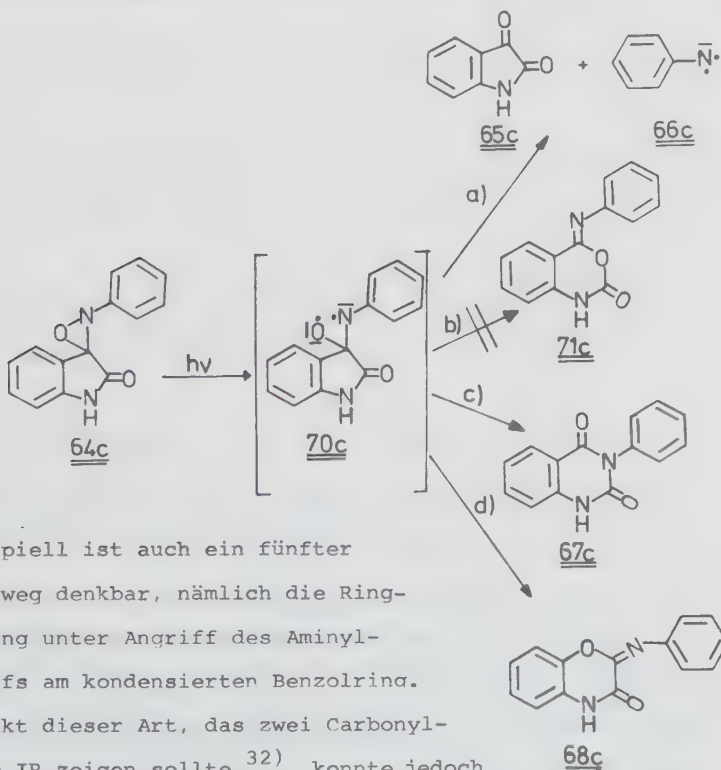
Für die Nitren-Zwischenstufe bei der Photolyse wurde ein indirekter Nachweis durchgeführt. Stellt R¹ im Nitron 58d ortho-Biphenyl dar, so erhält man beim Bestrahlen des Nitrons 58d sowohl unter Sauerstoff als auch unter Stickstoff relativ große Mengen an Carbazol 19 (Tabelle 13, Vers. 65 und 66), das bekanntlich aus ortho-Biphenyl-nitren durch Isomerisierung entsteht (siehe auch Kap. B 3.3). Beweise für die intermediäre Methylnitren-Bildung bei Bestrahlung von 58a und 58b konnten bis jetzt noch nicht gefunden werden.

Die Multiplizität der einzelnen photochemischen Schritte ist nicht in allen Fällen genau festlegbar. Wie aus den Versuchen 52a u. 52b in Tabelle 13 hervorgeht, wird die Photoisomerisierung um die Doppelbindung des Nitrons 58a offenbar durch Sauerstoff gequenchet, während die Oxaziridin-Bildung nicht beeinflusst wird. Es ist deshalb auch hier anzunehmen, daß die photochemische Dreiring-Bildung über ein Singulett-angeregtes Nitron verläuft, während die Isomerisierung um die CN-Doppelbindung eines Triplett-angeregten Nitrons bedarf.

Um festzustellen aus welchem angeregten Zustand des Oxaziridins 64 der Zerfall zum Isatin bzw. die Umlagerung zum Phenylimino-4.1-benzoxazin-2-on 68 erfolgt, bedarf es noch weiterer Untersuchungen.

D 3.4 Die 4.1-Benzoxazin-2-on-Bildung (68c)

Bei Belichtung des Nitrons 58c ($R^1 = \text{Phenyl}$ und $R^2 = H$) läßt sich in relativ geringen Ausbeuten dünn-schicht-chromatographisch ein 4.1-Benzoxazin-2-on-Derivat 68c isolieren (Tabelle 13, Vers. 63). 68c ist als ein Folgeprodukt des intermediär gebildeten Oxaziridins 64c anzusehen. Beim Bestrahlen von 64c erfolgt eine homolytische Spaltung der NO-Bindung, wobei das Biradikal 70c entsteht. Dieses Biradikal 70c hat nun vier Möglichkeiten ^{x)}



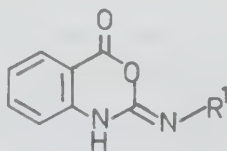
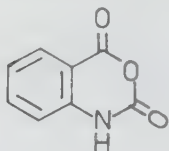
^{x)} Prinzipiell ist auch ein fünfter Reaktionsweg denkbar, nämlich die Ring-erweiterung unter Angriff des Aminyl-stickstoffs am kondensierten Benzolring. Ein Produkt dieser Art, das zwei Carbonyl-banden im IR zeigen sollte ³²⁾, konnte jedoch nicht gefunden werden.

weiterzureagieren:

- a) Phenylvinitren wird abgespalten unter Bildung von Isatin 65c
- b) Spaltung der C-Oxaziridin-C-Carbonyl-Bindung unter Ringerweiterung zum 4-Phenylimino-3.1-benzoxazin-2-on 71c.
- c) Spaltung der C-Oxaziridin-C-Carbonyl-Bindung unter Ringerweiterung zum 3-Phenyl-chinazolin-2.4-dion 67c.
- d) Spaltung der C-Oxaziridin-C-Phenyl-Bindung unter Ringerweiterung zum 3-Phenylimino-4.1-benzoxazin-2-on 68c.

Die Entscheidung zwischen den isomeren Benzoxazinonen 68c und 71c erfolgte durch Analyse der IR- und Massenspektren.

Ein starker Hinweis für die Struktur 68c an Stelle von 71c ist die relativ niedrig liegende Carbonylfrequenz im IR-Spektrum von 68c ($\nu_{\text{CO}} = 1682 \text{ cm}^{-1}$). Die Carbonylfrequenzen von Verbindungen mit der formalen Elektronenstruktur eines Säureanhydrids wie 72 und 76a-c liegen generell höher.



$$\underline{72} : \nu_{\text{CO}} = 1727/1766 \text{ cm}^{-1}$$

$$\underline{76a} : R^1 = \text{t.-Butyl}, \nu_{\text{CO}} = 1748 \text{ cm}^{-1}$$

$$\underline{76b} : R^1 = \text{i.-Propyl}, \nu_{\text{CO}} = 1736 \text{ cm}^{-1}$$

$$\underline{76c} : R^1 = \text{Phenyl}, \nu_{\text{CO}} = 1738 \text{ cm}^{-1}$$

Eine Verbindung der Struktur 71c müßte demnach eine bei höheren Wellenzahlen als 1682 cm^{-1} liegende Carbonylfrequenz besitzen.

Weiterhin beweisen im Massenspektrum von 68c die relativ intensiven Peaks bei 93 und 65 Masseneinheiten, daß ein Phenoxy-

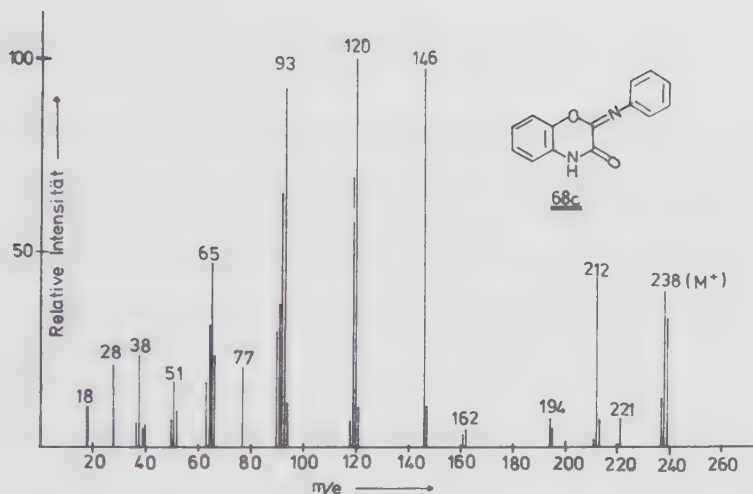
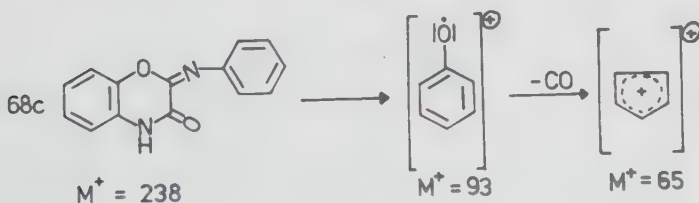


Abb. 22 Massenspektrum des 3-Phenylimino-4.1-benzoxazin-2-on 68c

Bruchstück entstanden ist, das unter Verlust von Kohlenmonoxid in ein Cyclopentadienylkation zerfällt ³⁵⁾.

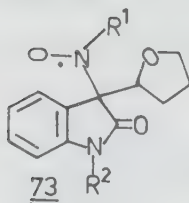


Diese Bruchstücke, die in den Massenspektren des Nitrons 58c und des 2-Anilino-3.1-benzoxazin-4-ons 76c fehlen, lassen sich eher mit der Struktur 68c als 71c vereinbaren.

Endgültige Klarheit über die Struktur von 68c könnte eine unabhängige Synthese der isomeren Benzoxazinone 68c und 71c bringen. Der Weg b) bei Belichtung von 64c wird anscheinend nicht eingeschlagen, zumindestens konnte kein Produkt dieser Struktur 71c nachgewiesen werden.

D 3.5 Weitere Photoreaktionen der cyclischen 3-Nitrone 58a-d

Bei den Bestrahlungen der Nitrone 58a-d konnte kein Produkt der Struktur 69 nachgewiesen werden, bei dem der Nitron-sauerstoff abgespalten worden ist. Lediglich beim Belichten von 58a unter Quarz zeigten sich im NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches sehr geringe Mengen des Methylimins 69a. Bei Belichtung in THF entsteht leicht unter Abspaltung eines α -H-Atoms ein sog. Tetrahydrofuryl-Radikal, das in Gegenwart von Nitronen unter Bildung eines Aminyloxids getrappt wird (Vgl. Kap. B 3.5) ⁷³). Im Falle der Nitrone 58b und 58c entstehen dabei die Aminyloxide 73b und 73c.



73b : $R^1 = Me$, $R^2 = H$

$a_N = 14.8 \text{ G (1N)}$,

$a_H = 11.1 \text{ G (3H)}$

73c : $R^1 = \text{Phenyl}$, $R^2 = H$

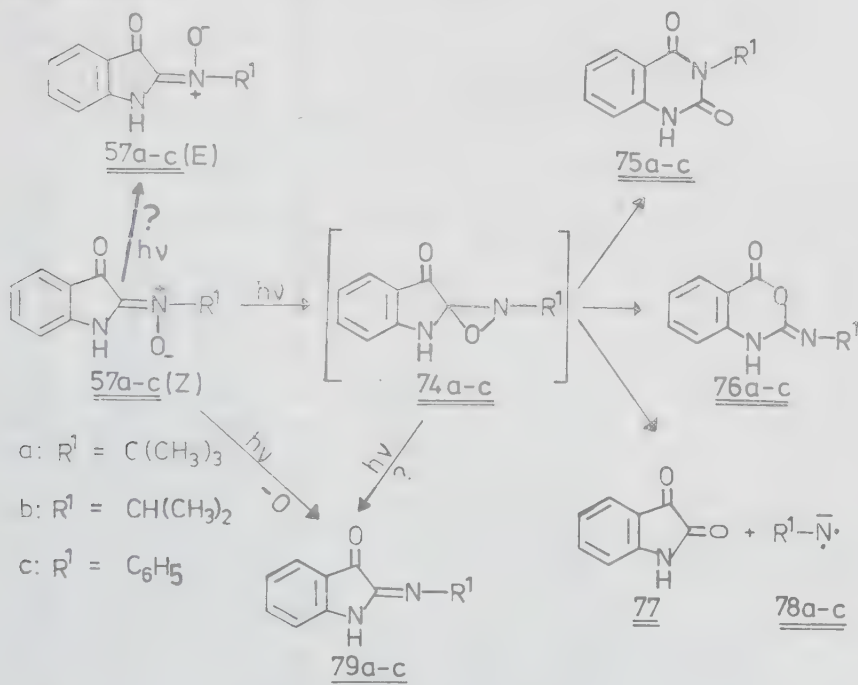
$a_N = 10.5 \text{ G (1N)}$

$a_H = 2.2 \text{ G (3H) (o-Protonen)}$

a_H (m-Protonen) innerhalb der Linienbreite

D 4 Bestrahlung der cyclischen Amidin-N-oxide 57a-c

Die photochemischen Untersuchungen, die Isolierung und Identifizierung der Produkte wurden, wie schon eingangs im Abschnitt D 3 beschrieben, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 zusammengefaßt. Eine Uebersicht über die photochemischen Hauptreaktionen der Amidin-N-oxide 57a-c gibt folgendes Formelschema:



Konfigurationsisomere Amidin-N-oxide 57a-c(E) konnten bis jetzt nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

In den nächsten Kapiteln werden die Reaktionsschritte einzeln besprochen.

Nitron Vers.	Lösqm.	Konz. mol/l	$N_2/O_2/L^{I)}$	Bestr.-Zt. min	$\underline{\underline{57}}$	$\underline{\underline{75}}$ Chin.	$\underline{\underline{76}}$ Benzox.	$\underline{\underline{77}}$ Is.	$\underline{\underline{79}}$ Am	$\underline{\underline{84}}$
$\underline{\underline{57a}}$	67 THF	$8.3 \cdot 10^{-4}$	N_2	70	3	32.5	47	3-4	α II) III)	
	68 Benzol	$2.0 \cdot 10^{-3}$	N_2	155	18	17.5	36	2	10	-
	69 Benzol	$2.0 \cdot 10^{-3}$	O_2	150	31	11	21	Sp.	12	-
	70 ^{IV)} Benzol	$1.4 \cdot 10^{-3}$	N_2	50	26	11	40	Sp.	7	-
	71 D_6C_6	-	L	304	50	4	19	15-20	5	-
	72 D_8 -Acet.	-	L	300	26	8	29	25-30	4	-
	73 CH_3OH	$9.0 \cdot 10^{-3}$	N_2	1540	12	5	2	-	2	72
$\underline{\underline{57b}}$	74 THF	$3.2 \cdot 10^{-3}$	L	125	30	12	15.5	35	Sp. III)	-
	75 Benzol	$3.2 \cdot 10^{-3}$	N_2	180	60	15	15	5	Sp.	-
$\underline{\underline{57c}}$	76 ^{V)} THF	$1.1 \cdot 10^{-3}$	N_2	34	8	30	22	Sp.	20	-
	77 Benzol	$4.2 \cdot 10^{-3}$	N_2	70	25	40	18	Sp.	15	-

I) L = Luft

II) Das cyclische Amidin 79a liegt in der eingeeengten Reaktionslösung wahrscheinlich als Tautomerengemisch vor.

III) Die cyclischen Amidine 79a und 79b konnten nur dünnsschicht-chromatographisch nachgewiesen werden, da sie sich beim Isolieren zersetzten.

IV) Bestrahlung wird unter Quarz vorgenommen.

V) Am Ende der Bestrahlung konnten im Reaktionsgemisch Spuren von Azobenzol dünnsschicht-chromatographisch nachgewiesen werden.

Tabelle 16 Bestahlungsergebnisse (in%) der cyclischen Amidin-N-oxide 57a-g in verschiedenen Lösungsmitteln. Alle Bestrahlungen wurden - außer Vers. 70 - unter Duran- oder Solidex-Glas durchgeführt.

Erklärungen zu Tabelle 16 :

Chin. = Chinazolin-2.4-dion

Benzox. = 2-Imino-3.1-benzoxazin-4-on

Is. = Isatin

Am = Amidin

D 4.1 Die Oxaziridin-Bildung

Verfolgt man die Bestrahlung einer verdünnten Lösung von 57a UV-spektrometrisch, so verändert sich das Elektronenspektrum schon nach wenigen Minuten völlig und ein neues Maximum im kurzwelligen Bereich bei 241.8 nm entsteht (Abb.23). Bei weiterer Bestrahlung geht dieses Maximum in eine Endabsorption bei 226.5 nm über. Engt man diese Lösung ein, so läßt sich ein Gemisch von 75, 76a, 77a und 79a dünn-schicht-chromatographisch

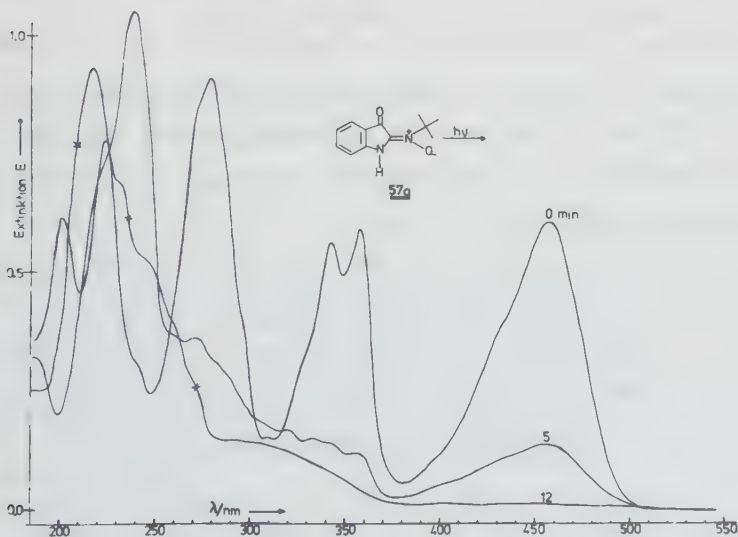


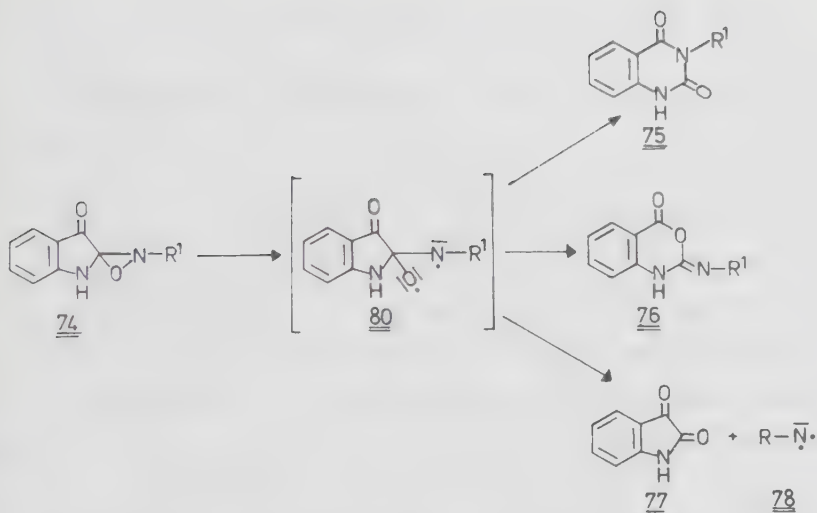
Abb.23 Bestrahlungsverlauf von 57a in Cyclohexan; Konz. = $1.06 \cdot 10^{-4}$ mol/l, Filter: Solidex-Glas, Lampe: TQ 150

nachweisen. Es ist anzunehmen, daß das intermediäre Maximum bei 241.8 nm dem Oxaziridin 74a entspricht, obwohl der Oxidationstest mit KJ/verd. H_2SO_4 nicht eindeutig ist. Bei Bestrahlungen von 57b und 57c läßt sich kein intermediäres Maximum wie bei 57a nachweisen, obwohl auf Grund der Photoprodukte angenommen werden muß, daß entsprechende Oxaziridine zwischen- durch entstehen. Offenbar sind die 2-Spiro-oxaziridine des Typs 74 wesentlich instabiler als die 3-Spiro-oxaziridine des Typs 64, was wahrscheinlich - ähnlich wie bei den acyclischen Amidin-N-oxiden 1a - 1d - auf den destabilisierenden Einfluß des α -Amino-Substituenten zurückzuführen ist. Die Oxaziridine 74 haben mehrere Möglichkeiten weiterzu- reagieren.

D 4.2 Folgereaktionen der 2-Spiro-oxaziridine 74

Ein plausibler Mechanismus für die Bildung der Produkte 75, 76 und 77 ergibt sich, wenn man eine homolytische Spaltung der NO-Bindung, dem schwächsten Glied im Oxaziridinring 74, annimmt (9) (59) (102) (103).

Die biradikalischen instabilen Zwischenstufen 80a-c zerfallen zu einem geringeren Teil als bei den 3-Nitronen 58 zu dem Isatin 77 und den Nitrenen 78a-c. Im größeren Maße jedoch erfolgt eine Ringerweiterung wobei entweder der Stickstoff (75) oder der Sauerstoff (76) den Sechsring bildet. In welchem Umfang sich dabei entweder das Chinazolin-2,4-dion 75 oder das 3,1-Benzoxazin-4-on 76 bildet, hängt anscheinend auch von der Art des Substituenten R^1 ab. So bevorzugt der



sperrige tert.-Butylrest die exocyclische Stellung im 3.1-Benzoxazin-4-on 76, während der sterisch weniger anspruchsvolle Phenylring überwiegend die Reaktion in Richtung des Chinazolin-2.4-dion 75 drängt.

Auszuschließen ist hierbei jedoch nicht, daß das Chinazolin-2.4-dion 75 - zumindest teilweise - auch auf thermischem Wege aus dem Oxaziridin 74 entstehen kann.

Ueber die Multiplizitäten der einzelnen Photoreaktionen lassen sich bei den cyclischen Amidin-N-oxiden 57a-c nur vage Aussagen machen. Hierzu sind noch weitere Untersuchungen, vor allem wellenlängenabhängige und sensibilisierte Bestrahlungen notwendig.

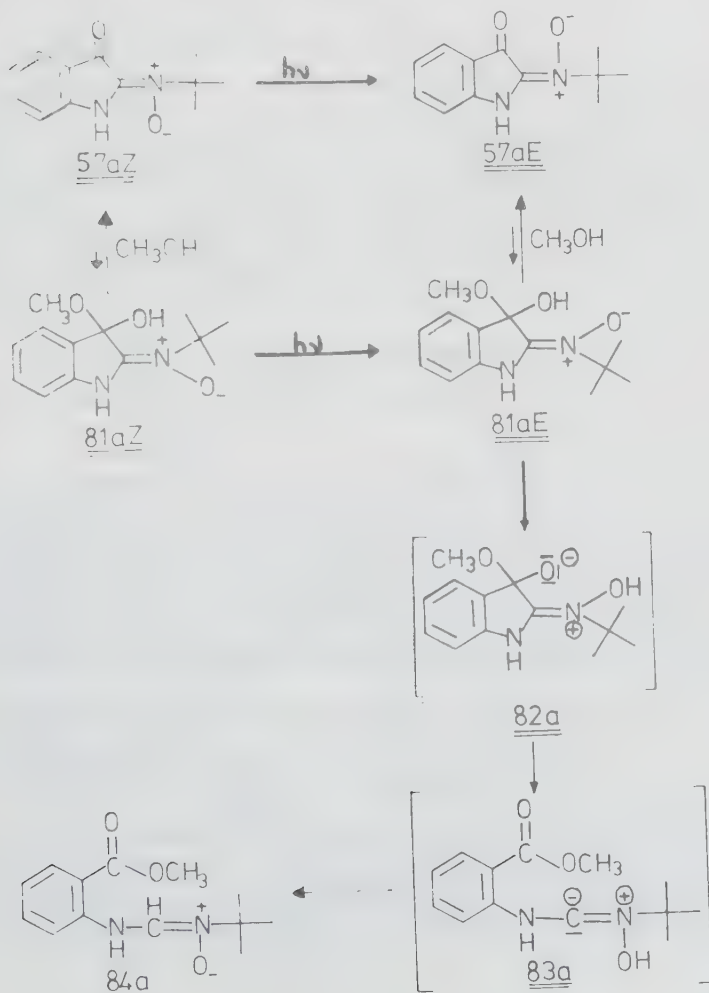
D 4.3 Die Amidin- (Isatin-2-imin)-Bildung

Interessant ist, daß die cyclischen Amidin-N-oxide 57a-c zwar geringere als bei den offenkettigen Amidin-N-oxiden 1a-1d, aber doch relevante Mengen an cyclischem Amidin bzw. Isatin-2-imin 79 bei Bestrahlung bilden. Diese Verbindungen sind relativ instabil. Lediglich 79c ($R^1 = \text{Phenyl}$) konnte isoliert werden, während 79a und 79b in Lösung NMR-spektrometrisch und vor allem dünnschichtchromatographisch nachgewiesen wurden. Es ist anzunehmen, daß die Sauerstoffabspaltung - ähnlich wie bei den acyclischen Amidin-N-oxiden 1a - 1d (Kap. B 3.4) und Nitronen ¹⁶⁾ - direkt aus dem Nitron erfolgt, obgleich wegen der großen Instabilität der 2-Spiro-oxaziridine 74a-c nicht ausgeschlossen werden kann, daß der Sauerstoff auch aus der Dreiringstufe abgegeben wird ⁷⁾.

Bei den cyclischen 3-Nitronen 58a-d ist ein entsprechendes Imin jedoch nur in Spuren im Fall von 58a nachgewiesen worden. Offenbar wird die Sauerstoffabspaltung bei den cyclischen Amidin-N-oxiden 57a-c, ähnlich wie bei den acyclischen Amidin-N-oxiden 1a - 1d, durch die Nachbarschaft eines α -Amino-Substituenten zur Nitronagruppierung begünstigt. Wie bei der Diskussion der IR-Spektren schon erläutert, erhöht ein α -Amino-Substituent die CN-, während er die NO-Frequenz erniedrigt. Hieraus resultiert eine, bei Anregung wahrscheinlich noch verstärkte, Schwächung der NO-Bindung und somit eine leichtere Sauerstoffabspaltung. Dieser sog. α -Amino-Effekt ist bei den cyclischen Amidin-N-oxiden nicht so stark ausgeprägt wie bei den acyclischen, jedoch durchaus noch nachweisbar, wie die Isa-

tin-2-imin-Bildung zeigt. Die cyclischen 3-Nitrone 58a-d besitzen keinen α -Amino-Substituenten, wodurch die Sauerstoffabspaltung anscheinend erheblich erschwert wird.

D 4.4 Bestrahlung von 57a in Methanol



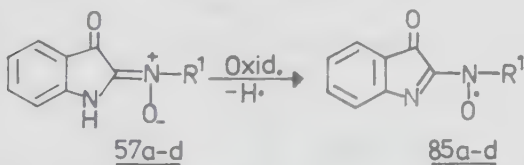
Bei Bestrahlung von 57a in Methanol (Tabelle 16, Vers. 73) lassen die relativ lange Bestrahlungszeit und die geringen Ausbeuten an Folgeprodukten des Oxaziridins 74a vermuten, daß - ähnlich wie bei den acyclischen Amidin-N-oxiden 1 - protische Lösungsmittel durch H-Brücken zum Amidin-N-oxid-Sauerstoff die Oxaziridin-Bildung behindern. Weiterhin ist Methanol in der Lage, nucleophil an der 3-Carbonylgruppe im Nitron 57aZ anzugreifen, wobei in geringem Maße das Halbketal 81aZ entsteht, das nach einer Isomerisierung um die CN-Doppelbindung über 82a und 83a schließlich zum offenkettigen Amidin-N-oxid 84a reagiert. Die Identifizierung von 84a war einfach, zumal W. Weiss⁹⁴⁾ die gleiche Verbindung durch Erhitzen von 57a in Methanol in Gegenwart von Basen erhalten hat. Auszuschließen ist jedoch nicht, daß die Isomerisierung schon im Nitron 57aZ erfolgt und danach die Methanoladdition zu 81aE, das wie oben zu 84a weiterreagiert.

Da bis jetzt jedoch noch kein direkter Beweis für das Auftreten der photochemischen Doppelbindungsisomerie bei 57a und 81a erbracht werden konnte, erscheint ein dritter Mechanismus als durchaus wahrscheinlich. Hiernach sollte der nucleophile Angriff des Methanols an der Carbonylgruppe des intermediär gebildeten 2-Spiro-oxaziridins 74a erfolgen, das möglicherweise - analog dem 3-Spiro-oxaziridin 64a - eine gegenüber dem Nitron aktivierte Carbonylgruppe besitzt. Dieses ketalisierte Spiro-oxaziridin hat praktisch nur die Möglichkeit zum Amidin-N-oxid zurückzureagieren, wobei ein Gemisch der doppelbindungsisomeren Nitrone 81aZ und 81aE entsteht.

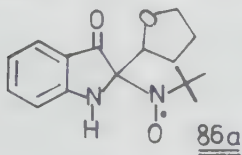
Die Zwischenverbindung 81aE entsteht nach allen drei Mechanismen, was auch vernünftig ist, denn nur aus der Konfiguration 81aE ist eine intramolekulare Protonenübertragung von der OH-Gruppe zum Amidin-N-oxid-Sauerstoff möglich.

D 4.5 Radikalbildung bei Bestrahlung der cyclischen Amidin-N-oxide 57a-c

Bei Bestrahlung der cyclischen Amidin-N-oxide 57a-c konnten - selbst bei tiefen Temperaturen und unter milden Bedingungen (Filter) - keine Amidinyloxide 85a-c ESR-spektroskopisch beobachtet werden, die durch Oxidation der Nitrone 57a-c in Lösung relativ leicht herstellbar sind ⁹⁴⁾:



Bei Belichtungen in THF läßt sich analog dem Amidin-N-oxid 1a und den Nitronen 58b und 58c das Spin-Trap-Produkt 86a ESR-spektroskopisch nachweisen. Die Kopplungskonstanten von 86a stimmen fast genau mit dem des analogen Aminyloxids 30



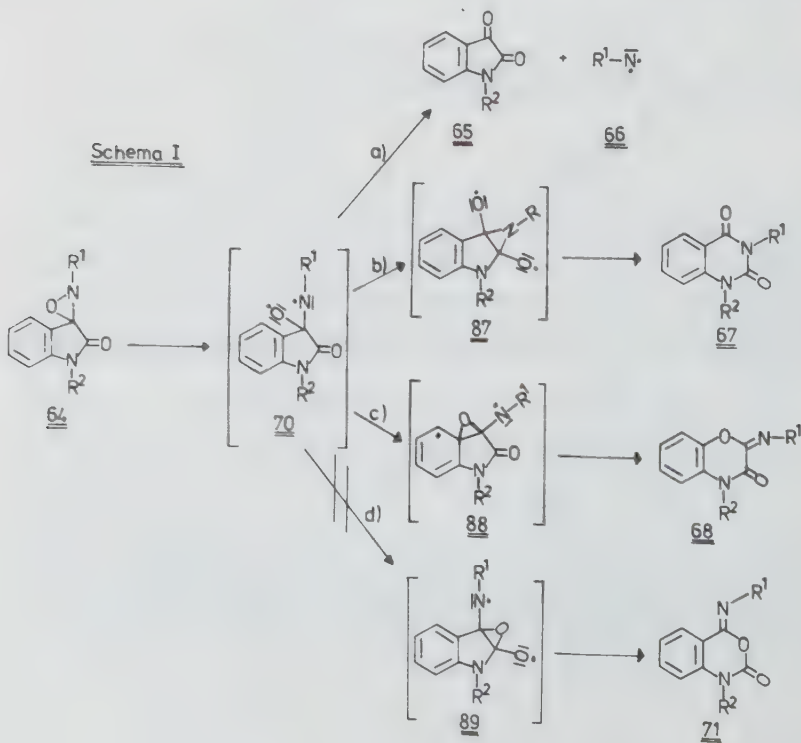
$$a_{N_1} = 13.60 \text{ G}$$

$$a_{N_2} = 1.60 \text{ G}$$

(Kap. B 3.5) überein. Genau wie dort koppelt auch beim Aminyl-oxid 86a der zweite Stickstoff (N_2) in geringem Maße mit.

D 5 Vergleich im photochemischen Verhalten zwischen den cyclischen Amidin-N-oxiden 57a-c und den cyclischen Nitronen 58a-d

Die Photochemie der cyclischen Amidin-N-oxide 57a-c und cyclischen Nitrone 58a-d zeigt einige Gemeinsamkeiten wie die Spaltung der intermediären Oxaziridine in Isatin und Nitren und die Ringerweiterung zum Chinazolin-2.4-dion. Wesentliche Unterschiede bestehen jedoch einmal darin, daß die cyclischen Amidin-N-oxide 57a-c eine relevante photochemische Desoxygenierung erleiden, was bei den 3-Nitronen 58a-d praktisch nicht der Fall ist. Der Grund hierfür ist offensichtlich das



Fehlen des α -Amino-Substituenten bei den 3-Nitronen 58a-d.

Zum anderen ergeben die 3-Nitrone beim Belichten kein

4-Imino-3.1-benzoxazinon-2-on 71, im Falle von 58c jedoch

geringe Mengen an 3-Imino-4.1-benzoxazin-2-on 68, während

bei den cyclischen Amidin-N-oxiden 2-Amino-4.1-benzoxazin-3-on

76 ein photochemisches Hauptprodukt darstellt. Entscheidend

für die Reaktionsrichtung ist offensichtlich die Reaktivität

des intermediär gebildeten Spiro-oxaziridins.

In beiden Spiro-oxaziridin-Systemen 64 und 74 sollte im ersten

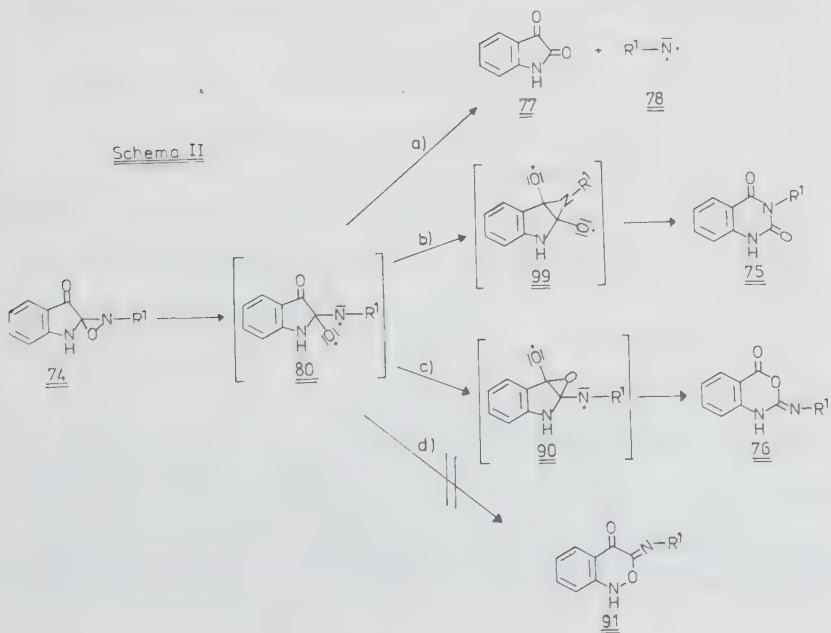
photochemischen und wohl auch thermischen Reaktionsschritt

eine homolytische Spaltung der NO-Bindung, dem schwächsten

Glied im Dreiring, erfolgen, wobei die biradikalischen Zwischen-

stufen 70 und 80 entstehen. Die beiden radikalischen Zentren

in 70 und 80 haben mehrere Möglichkeiten weiterzureagieren.



Inwieweit die in den Schemata I und II unter a)b) und c) beschriebenen Folgereaktionen photochemisch oder thermisch ablaufen, läßt sich wegen der Instabilität der Spiro-oxaziridine 64 und 74 nicht immer mit Sicherheit feststellen.

a) Fragmentierung des Dreiringes

Diese Reaktion erfolgt photochemisch und auch thermisch, wobei ein Isatin-Derivat 65 bzw. 77 und intermediär ein Nitren 66 bzw. 78 entsteht.

b) Ringerweiterung zum Chinazolin-2.4-dion 67 bzw. 75

Diese Reaktion erfolgt aus beiden biradikalischen Zwischenstufen 70 und 80. Es ist anzunehmen, daß hierbei der Aminyl-Teil der biradikalischen Zwischenstufe, der stärkere Elektronendonator-Eigenschaften besitzt als der Oxyl-Teil, von der als Elektronenakzeptor fungierenden Carbonylgruppe abgefangen wird, wobei die Aziridin-Stufe 87 bzw. 99 entsteht, die sich dann unter Ringerweiterung zum Chinazolin-2.4-dion 67 bzw. 75 stabilisiert. Im Falle von 64a ließ sich eindeutig nachweisen, daß diese Reaktion durch polare Lösungsmittel wie Methanol begünstigt oder sogar erst ermöglicht wird. Dieser Lösungsmittel-einfluß wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß polare Lösungsmittel die Reaktivität der Carbonylgruppe, d.h. deren Elektronenakzeptor-Wirkung, erhöhen.

c) Ringerweiterung zu Benzoxazinonen

Der Aminyl-Rest der biradikalischen Zwischenstufen 70 und 80 konkurriert bei den Ringerweiterungsreaktionen mit dem Oxyl-rest, wobei im letzteren Fall über epoxidartige Zwischenstufen 88, 89 und 90 Benzoxazinone entstehen können. Im Falle von 74 wird

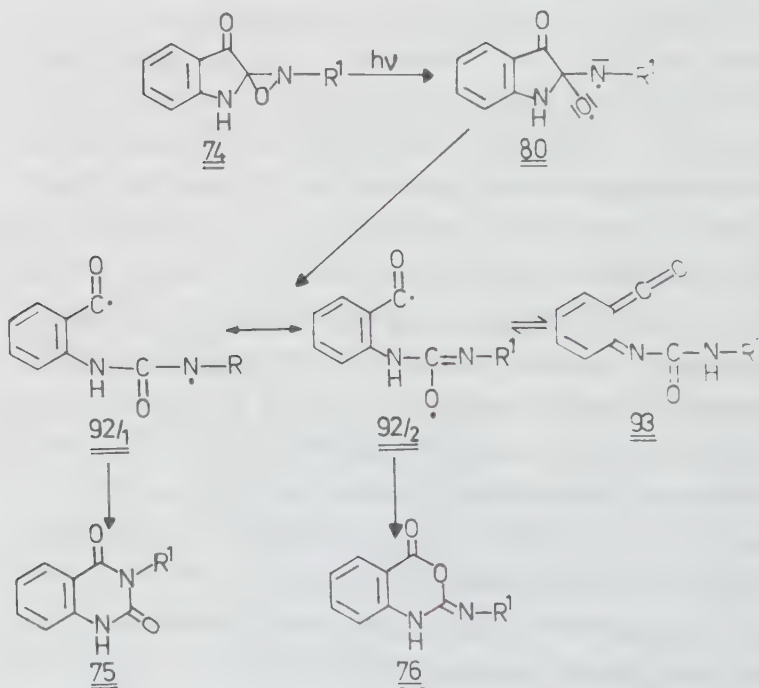
diese Benzoxazinon- gegenüber der Chinazolin-2.4-dion-Bildung durch sperrige Reste wie tert.-Butyl-Gruppen begünstigt. Ein 3-Imino-2.1-benzoxazinon-Derivat 91, das aus 80 durch Bruch der Fünfring-CN-Bindung entstehen könnte, wurde in keinem Fall nachgewiesen. Solch eine Reaktion ist gegenüber den Ringerweiterungen zum Chinazolin-2.4-dion 75 und zum 2-Imino-3.1-benzoxazinon-4-on 76 auch sehr unwahrscheinlich.

Im Falle von 64 reagiert offensichtlich nur der Aminylrest der biradikalischen Zwischenstufe 70 mit der Carbonylgruppe. Das 4-Imino-3.1-benzoxazin-2-on 71, das der analogen Reaktion der Carbonylgruppe mit dem Oxyrest in 70 entspricht, konnte nicht nachgewiesen werden. Im Falle von 64c ($R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{H}$) ließ sich jedoch in geringen Ausbeuten das 3-Imino-4.1-benzoxazin-2-on-Derivat 68c isolieren. Der Oxyrest in 70 wirkt offensichtlich gegenüber dem benachbarten Benzolring, dessen Elektronendonator-Eigenschaften noch durch den 1-Stickstoff verstärkt werden, als Elektronenakzeptor, wobei die durch Delokalisierung stabilisierte Zwischenstufe 88 resultiert, aus der schließlich 68 entsteht. Vergleichsweise zum Benzolring scheint die Reaktivität der Carbonylgruppe in 70 geringer zu sein, so daß das 4-Imino-3.1-Benzoxazin-2-on 71 nicht gebildet wird.

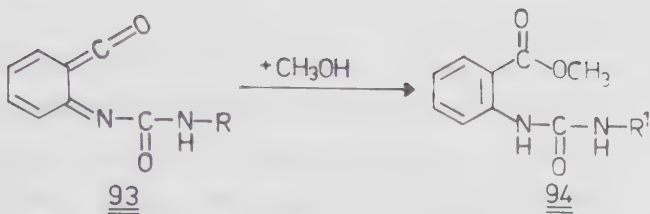
Die Spiro-oxaziridin-Systeme 64 und 74 zeichnen sich vor allem durch Ringerweiterungsreaktionen aus. Solche Reaktionen sind schon häufiger an cyclischen Nitronen bzw. Oxaziridinen beobachtet worden (7) (101-105).

In den beiden Schemata I und II werden die Mechanismen zum Teil über biradikalische Epoxid-Zwischenstufen (80, 89 und 90)

formuliert. Genauso denkbar ist jedoch z.Bsp. im Falle von 74 nach Ausbildung des Biradikals 80 eine anschließende Öffnung der C₂-C₃-Bindung, wobei die biradikalische Zwischenstufe 92 entsteht, aus der dann das Chinazolin-2,4-dion 75 und Benzoxazinon 76 entstehen kann. 92 kann mit der ketenartigen Verbindung 93 im Gleichgewicht stehen ¹⁰²⁾.

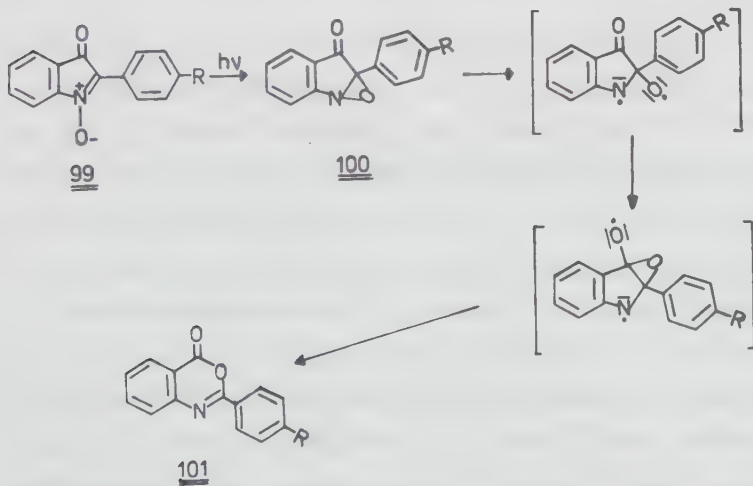


Solche eine hochreaktive Verbindung 93 sollte sich leicht mit Alkohol abfangen lassen unter Bildung des Harnstoffes 94. Bei Bestrahlung des cyclischen Amidin-N-Oxids 57a in Methanol ließ sich jedoch keine Verbindung der Art 94 nachweisen.



Man kann somit annehmen, daß mindestens bei den cyclischen Amidin-N-oxiden 57 die Ringerweiterung zum Benzoxazinon 76 über eine epoxidartige Zwischenstufe verläuft (Schema II).

Einen ähnlichen Mechanismus nehmen auch D.R.Eckroth und R.H.Squire bei der photochemischen Ringerweiterung der 2-Phenylisotogene ⁹⁹ an ¹⁰²).



E Zusammenfassung

Wie die Untersuchungen an einer Reihe acyclischer und cyclischer Amidin-N-oxide zeigen, bestehen einerseits Parallelen zu der Photochemie einfacher α -Alkyl- und α -Arylnitrone, andererseits jedoch auch erhebliche Abweichungen. Aus den spektroskopischen Daten geht hervor, daß alle untersuchten Amidin-N-oxide praktisch immer in der Z-Nitron-Form vorliegen, die im Falle der acyclischen Amidin-N-oxide 1a bis 1d durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke stabilisiert wird. Der α -Amino-Substituent begünstigt also nicht die Hydroxyamidin- gegenüber der Nitron-Form, jedoch bewirkt er - im Vergleich zu den α -Alkyl- und α -Arylnitronen - eine wesentlich stärkere hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande bei 1a - 1d und eine Schwächung der NO-Bindung bei 1a - 1d und 57a - 57d. Durch den Einfluß des α -Amino-Substituenten ähneln die Amidin-N-oxide stärker den aliphatischen N-Oxiden als die α -Alkyl- oder α -Arylnitrone.

Bei allen untersuchten Amidin-N-oxiden 1a - 1d ließ sich meistens indirekt belegen, daß im photochemischen Primärschritt 3-Amino-oxaziridine 5 entstehen. Diese energiereichen Zwischenprodukte, die wahrscheinlich auf Grund des Einflusses des 3-Amino-Substituenten sehr instabil sind, haben mehrere Möglichkeiten weiterzureagieren; Entweder zurück zum Amidin-N-oxid 1 oder Zerfall in ein Säureamid-Derivat 11 und möglicherweise Nitren 12, das sich bei Bestrahlung des Amidin-N-oxids 1d mit einem o-Biphenylrest am N-Oxid-Stick-

stoff indirekt als Carbazol 21 nachweisen ließ. Bei der Belichtung von 1d überwiegt jedoch eine gänzlich andere Photoreaktion, nämlich ein pericyclischer Ringschluß, bei dem über Phenanthridin-N-oxid 23 schließlich Phenanthridon 25 entsteht.

Eine weitere Reaktionsmöglichkeit der 3-Amino-oxaziridine 5 ist die Umlagerung zu isomeren Produkten. Eigenartigerweise ließen sich jedoch die intermediären Oxaziridine 3a - 5d auf photochemischem oder auch thermischem Wege nicht in die entsprechenden Harnstoffe umwandeln. Es konnte nachgewiesen werden, daß der bei einigen Bestrahlungen von 1a und 1b in größeren Mengen gefundene Harnstoff 6a und 6b durch basis- oder säure-katalysierte Wasseraddition an das Carbodiimid 9 entsteht, das wiederum ein photochemisches Folgeprodukt der intermediär gebildeten Aminyloxide 2a und 2b darstellt.

Doppelbindungsisomere Amidin-N-oxide konnten bei Bestrahlung von 1a - 1d nicht nachgewiesen werden.

Neben der Photoisomerisierung der acyclischen Amidin-N-oxide 1a - 1d zum 3-Amino-oxaziridin 5 stellt die Desoxygenierung einen weiteren wichtigen Reaktionsweg dar. Dieser Sauerstoffverlust, der wahrscheinlich über einen direkten NO-Bindungsbruch erfolgt und in H-Brückenbildenden Lösungsmitteln verstärkt auftritt, verläuft offensichtlich über ein Triplett-angeregtes Amidin-N-oxid, während die Oxaziridin-Bildung aus einem Singulett-angeregten Amidin-N-oxid resultiert. Im Vergleich zu α -Alkyl- und α -Aryl-Nitronen neigen die Amidin-N-oxide 1a - 1d auf Grund ihres stärkeren aliphatischen N-Oxid-Charakters mehr zur Desoxygenierung.

Da bei Bestrahlung der Amidin-N-oxide 1a - 1c zum Teil erhebliche Mengen an entsprechenden Amidinyloxiden 2a - 2c entstehen, wurde eine getrennte photochemische Untersuchung dieser Radikale durchgeführt. Die Amidinyloxide 2a - 2c können einmal als paramagnetische Substanzen wahrscheinlich den Ablauf der Photoreaktionen der Amidin-N-oxide 1a - 1c beeinflussen, zum anderen reagieren sie selbst photochemisch, wobei folgende Wege eingeschlagen werden können:

- a) Photoreduktion zurück zum Amidin-N-oxid 1
- b) Photofragmentierung zum N-tert.-Butyl-N'-phenyl-carbo-diimid 9 (α -Spaltung)
- c) Photoumlagerung zum N-tert.-Butyl-N'-phenoxy-formamidin 10
(nur bei 2b beobachtet)
- d) Photofragmentierung zu Aminyloxiden 31 (β - Spaltung)

Im zweiten Teil der Arbeit werden photochemische Untersuchungen an cyclischen Nitronen des Typs 57 und 58 beschrieben, die sich beide vom Isatin ableiten. Auch an diesen Systemen konnte nachgewiesen werden, daß im photochemischen Primärschritt Spiro-oxaziridine entstehen. Hierbei zeigte sich, daß die von den 3-Nitronen 58 abgeleiteten Oxaziridine 64 wesentlich stabiler als die von den 2-Nitronen 57 abgeleiteten sind, was mit dem schon erwähnten Einfluß des α -Amino-Substituenten zusammenhängt. Im Falle von 58a ließ sich das entsprechende Spiro-oxaziridin 64a sogar isolieren und eindeutig identifizieren. Die energiereichen Spiro-oxaziridine 64 und 74 haben mehrere Möglichkeiten weiterzureagieren:

- a) Zerfall in ein Isatin-Derivat und möglicherweise Nitren
- b) Ringerweiterung zum Chinazolin-2,4-dion
- c) Ringerweiterung zu Benzoxazinonen

Hinsichtlich der letzten Reaktion bestehen wesentliche Unterschiede zwischen den Systemen 57 und 58. Die Umlagerung zum Benzoxazinon tritt bei den 2-Spiro-oxaziridinen 74 viel stärker als bei den 3-Spirooxaziridinen 64 auf.

Die photochemische Desoxygenierung läßt sich als relevante Reaktion nur bei den Amidin-N-oxiden 57 nachweisen, die jedoch im Vergleich zu den acyclischen Amidin-N-oxiden 1a - 1c in geringerem Ausmaße eintritt. Wie bei den acyclischen Amidin-N-oxiden 1a - 1d begünstigt also auch bei den cyclischen Amidin-N-oxiden 57a - 57c ein α -Amino-Substituent die Sauerstoffabspaltung.

Ein doppelbindungsisomeres Nitron 58aZ konnte bei Belichtung von 58aE NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, während bei Bestrahlung von 57aZ - 57cZ in keinem Fall ein konfigurationsisomeres Amidin-N-oxid 57E gefunden werden konnte.

Wie bei den acyclischen Amidin-N-oxiden 1a - 1d zeigt auch das photochemische Verhalten der cyclischen 2- und 3-Nitrone 57 und 58 eine gewisse Lösungsmittelabhängigkeit. So wird die Ringerweiterung zum Chinazolin-2,4-dion und wahrscheinlich auch der thermische Zerfall der Oxaziridine 64 durch polare Lösungsmittel begünstigt. Weiterhin überwiegt bei Bestrahlung des Amidin-N-oxids 57a ($R^1 = \text{tert.-Butyl}$) in Methanol gegenüber anderen Photoreaktionen die photochemische Addition des Lösungsmittels unter Bildung des offenkettigen Amidin-N-oxids 84a.

F Experimenteller Teil

F 1 Vorbemerkungen

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Heizmikroskop der Firma C.Reichert, Wien bestimmt.

Elementaranalysen wurden von der Abteilung "Routine-Analytik" des Fachbereichs Chemie, Marburg ausgeführt.

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte:

IR: Beckmann IR-8, IR-33; Perkin-Elmer 157, 497 und 521

NMR: Varian T 60 und XL 100

MS: Atlas CH 4

ESR: Varian E 9 und E 15

UV: Beckmann Spektrometer Acta III

F 2 Durchführung der Bestrahlungen

Vorbemerkung: Alle Bestrahlungen wurden in p.A. - oder speziell gereinigten Lösungsmitteln durchgeführt.

a) in einer Zwangsumlauf-Apparatur

Bestrahlungen im präparativen Maßstab wurden in einer Zwangsumlauf-Apparatur des Typs 9326 (Fassungsvermögen: ca. 0.5 l Lösung) der Firma Normag durchgeführt. Für kurzwellige Bestrahlungen wurde ein Tauchrohr aus Quarz, für langwellige eins aus Duran 50 - Glas benutzt. Als Strahlungsquelle diente ein Hg-Hochdruckbrenner TQ 150 der Firma Original Hanau Quarzlampen GmbH. Die Bestrahlungen wurden unter Stickstoff, in einigen Fällen auch unter Sauerstoff durchgeführt, wobei ca. 20 min vor der Bestahlung mit dem Gaseinleiten begonnen wurde. Der Bestrahlungsverlauf wurde dünnschicht-chromatographisch, UV- und meistens auch ESR-spektrometrisch verfolgt. Am Ende der Bestahlung wurde die Lösung bis zum Oel bei möglichst niedriger Temperatur im Vakuum eingedampft, in wenig Deutero-Chloroform oder Deutero-Benzol aufgenommen und NMR-spektroskopisch vermessen. Hierbei konnten meistens der Umsatz und die relativen Ausbeuten an Photoprodukten ermittelt werden. Anschließend folgte meistens eine dünnschicht-chromatographische Trennung des Reaktionsgemisches, wobei mit Kieselgel P/UV₂₅₄ beschichtete Glasplatten benutzt wurden. Vor dem Auftragen des Substanzgemisches wurden die Platten bei 90 - 100 °C im Trockenschrank aktiviert. Als Fließmittel

diente ein Gemisch aus Cyclohexan : Essigester = 3 : 2 , als Eluierungsmittel im allgemeinen Aethanol oder Methanol. Flüssige Substanzen wurden gaschromatographisch nachgewiesen.

Die isolierten Substanzen wurden an Hand ihrer physikalischen und spektroskopischen Daten und mit auf anderem Wege hergestellten verglichen.

b) im Dreihals-Kolben (Solidex-Glas, 250 ml)

Diese Methode wurde meistens zur UV-spektroskopischen Verfolgung des Bestrahlungsverlaufes verwandt. Hierbei wurde von außen mit der Hg-Hochdrucklampe TQ 150 bestrahlt und zwar so, daß der Kühlmantel der UV-Lampe die Glaswand des Kolbens berührt und das UV-Licht schräg auf die Flüssigkeitsoberfläche fällt. Die Bestrahlungen wurden bei Wasserkühlung, unter Stickstoff (Es wurde 15 min vorher durch den mittleren Schliff mit dem Einleiten begonnen.) und Rühren (Magnetrührer) vorgenommen. Auf dem einen äußeren Schliff saß ein Trockenröhrchen mit CaCl_2 , der andere äußere wurde mit einem Glasstopfen verschlossen. Von Zeit zu Zeit wurde hieraus eine Probe für ein UV-Spektrum oder Dünnschichtchromatogramm entnommen.

c) im NMR-Röhrchen

Etwa 20 - 50 mg Nitron wurden in einem NMR-Röhrchen (Duran-Glas) in ca. 0.5 - 1.0 ml Lösungsmittel gelöst. Das Röhr-

chen wurde in einer Entfernung von etwa 2 cm parallel zur UV-Lampe (TQ 150) in Höhe des Brenners befestigt. Es ist empfehlenswert wie unter b) Röhrchen und Lampe (um ein Beschlagen zu vermeiden) von außen mit Leitungswasser zu kühlen, um bei längeren Bestrahlungen das Verdunsten des Lösungsmittels zu verringern. Von Zeit zu Zeit wurde ein NMR-Spektrum gefahren und ein Dünnschichtchromatogramm aufgenommen.

d) im ESR-Röhrchen

Die abgeschmolzenen und evakuierten ESR-Proben wurden entweder wie unter c) oder direkt im ESR-Gerät bestrahlt. Im letzteren Fall wurde ein Spezial-Hohlraumresonator mit einer Einstrahlöffnung benutzt. Als Strahlungsquelle diente eine Hg-Hochdrucklampe (200 Watt) der Firma Heerburg, Schweiz, deren Licht über eine optische Bank gefiltert und fokussiert in die Einstrahlöffnung fällt. Der Bestrahlungsverlauf wurde durch ständiges Aufnehmen von ESR-Spektren verfolgt. Einige Bestrahlungen wurden auch bei tieferen Temperaturen durchgeführt.

F 3 Herstellung der Radikal-Lösungen

a) für ESR-Messungen

Eine etwa 10^{-3} molare Lösung oder Aufschlammung der Amidin-N-oxide wurde in dem entsprechenden Lösungsmittel mit PbO_2 , ca. 2 min lang geschüttelt. Nach Abfiltrieren und Ver-

dünnen auf ca. $5 \cdot 10^{-4}$ m wurde die Radikallösung durch mehrfaches Einfrieren mit flüssigem Stickstoff, Evakuieren (ca. 0.1 Torr) und Auftauen unter Vakuum entgast. Für die ESR-Messungen wurden die so vom Sauerstoff befreiten Lösungen unter Vakuum abgeschmolzen.

b) für Bestrahlungen im präparativen Maßstab

250 mg Amidin-N-oxid wurden in ca. 400 ml Lösungsmittel gelöst, mit einem 5 - 10 fachen Ueberschuß an PbO_2 versetzt und ca. 30 - 40 min kräftig gerührt. Die schwarze Aufschlämmung wurde filtriert und der Filter mit ca. 100 ml Lösungsmittel gespült. Die frische Radikallösung sollte möglichst bald eingesetzt bzw. bestrahlt werden, da die Amidinyloxide, vor allem in konzentrierten Lösungen nicht all zu lange haltbar sind.

F 4 Darstellung der Substanzen

Vorbemerkungen:

Bei allen Ausgangsverbindungen und Vergleichssubstanzen mit Literaturhinweis wurden die dort aufgeführten Vorschriften zur Darstellung benutzt. Bei Substanzen ohne Literaturzitat handelt es sich um käufliche Produkte. Die angegebenen R_f - Werte wurden, wenn nicht anders vermerkt, auf mit Kieselgel beschichteten DC-Mikrofolien SiF (Riedel-De Haen) in einem Lösungsmittelgemisch von Cyclohexan : Essigester = 3 : 2 ermittelt. Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Abkürzungen:

EE = Essigsäureäthylester

Cy = Cyclohexan

F 4.1 Darstellung der Amidin-N-oxide 1a - 1d und der
Hydrchloride 1a₄HCl und 1b₄HCl

N¹-Phenyl-N²-tert.-butyl-formamidin-N²-oxid 1a ²⁰⁾

R_F-Wert = 0.0

Hydrochlorid 1a₄HCl

Durch eine Lösung von 0.5 g (2,6 mmol) Amidin-N-oxid 1a
in ca. 50 ml THF wurde ca. 1 h lang trockenes HCl-Gas geleitet.
Die Lösung wurde danach im Vakuum bis zum gelblichen Oel
eingedampft, das dabei allmählich kristallin wurde. Die
feinen weißen Kristalle wurden in wenig CCl₄ aufgeschlämmt
und abgesaugt.

Ausb. 0.5 g (85%), Schmp. 135 -137 °C

C₁₁H₁₇N₂OC1 ber. C 57.75 H 7.49 N 12.25

(228.71) gef. C 57.11 H 7.36 N 11.81

IR: Tabelle 3 UV: Tabelle 1

NMR (D₂CCl₂): d 10.86 ppm (1H), d 8.06 ppm (1H), s 7.83 ppm (1H),
m 7.0 - 7.5 ppm (5H), s 1.53 ppm (9H)

R_F-Wert = 0.0

N¹-tert.-Butyl-N²-phenyl-formamidin-N²-oxid 1b ²⁰⁾

R_F-Wert = 0.0

Hydrochlorid 1b.HCl

Durch eine Lösung von 0.1 g (0.5 mmol) Amidin-N-oxid 2b in 50 ml Aether wurde ca. 15 min lang trockenes HCl-Gas geleitet. Diese Lösung wurde danach im Kühlschrank stengelassen. Der entstandene weiße Niederschlag wurde abgesaugt und aus CHCl₃/CCl₄ umkristallisiert.

Ausb. 0.106 g (90%), Schmp. 186 -188 °C

C ₁₁ H ₁₁ N ₂ OC1	ber.	C 57.75	H 7.49	N 12.25
(228.72)	gef.	C 57.91	H 7.73	N 12.25

IR: Tabelle 3 UV: Tabelle 1

NMR (D₂CCl₂): d 8.97 ppm (1H), d 8.17 ppm (1H), m 7.1 - 7.7 ppm (5H), s 1.53 ppm (9H)

R_F-Wert = 0.0

N¹-Phenyl-N²-tert.-butyl-benzamidin-N²-oxid 1c ²¹⁾

R_F-Wert = 0.0

N¹-tert.-Butyl-N²-ortho-biphenyl-formamidin-N²-oxid 1d

4.0 g (22 mmol) ortho-Nitroso-biphenyl ¹⁰⁶⁾ und 2.3 g (27 mmol) frisch destilliertes N-tert.-Butyl-methylen-amin ¹⁰⁷⁾ wurden in 15 ml CHCl₃, mehrere Tage im Dunkeln bei Zimmertemperatur stengelassen. Die grüne Lösung färbte sich dabei braun-grün. Diese Lösung wurde danach bis zu einem braunen, halb-kristallinen Oel eingeeengt und in wenig Aceton/Petroläther aufgenommen. Dabei fiel nicht-umgesetztes Nitrosobiphenyl aus. Dieser Prozeß wurde

zweimal wiederholt. Danach wurde die Mutterlauge wieder eingeeengt, in wenig Benzol aufgenommen und im Kühlschrank stehen gelassen. Diese Lösung ergab mit $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3$ eine intensive blauviolette Färbung. Nach fünf Tagen wurde ein grobkristalliner Niederschlag abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert.

Ausb. 1.5 g (24%), Schmp. 127 -128 °C

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$	ber.	C 76.08	H 7.51	N 10.44
(268.35)	gef.	C 76.08	H 7.57	N 10.39

IR: Tabelle 3 UV: Tabelle 1

MS: m/e = 268 (M^+) R_F -Wert = 0.0

NMR (DCCl_3): δ 7.1 -7.8 ppm (9H), δ 6.72 ppm (1H), δ 5.53 ppm (1H) verbreitert, δ 0.98 ppm (9H)

F 4.2 N-tert.-Butyl-N'-phenyl-formamidin 7a bzw. 7b

3.0 g (20 mmol) N-Phenylimido-ameisensäureäthylester ¹⁰⁸⁾ und 1.46 g (20 mmol) tert.-Butylamin wurden in 25 ml Äthanol vermischt und 3 h unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionslösung wurde danach bis auf wenige ml eingeeengt und im Kühlschrank stengelassen. Nach zwei Tagen bildete sich ein weißer Niederschlag, der abfiltriert und zweimal aus Petroläther umkristallisiert wurde.

Ausb. 1.24 g (35%), Schmp. 89 °C

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2$	ber.	C 74.95	H 9.15	N 15.90
(176.25)	gef.	C 75.00	H 8.97	N 15.92

IR: 3194 cm^{-1} (NH), 1649 cm^{-1} (C=N) (IR/KBr)

UV: Tabelle 1 MS: m/e = 176 (M^+) R_F -Wert = 0.10

NMR (CDCl_3): δ 7.71 ppm (1H), δ 6.8 - 7.5 ppm (5H), δ 5.87 ppm (1H) verbreitert, δ 1.32 ppm (9H)

F 4.3 Harnstoffe 6a, 6b und 6d

N-tert.-Butyl-N'-phenyl-harnstoff 6a bzw. 6b

Aequimolare Mengen Phenylisocyanat (2.4 g, 0.02 Mol) und tert.-Butylamin (1.46 g, 0.02 Mol) wurden in 20 ml Aceton bei Zimmertemperatur 10 min gerührt. Der weiße Niederschlag wurde abgesaugt und aus Aceton umkristallisiert.

Ausb. 3.15 g (82%), Schmp. 169 °C (Lit. ¹⁰⁹): 166 °C)

C₁₁H₁₆N₂O ber. C 68.72 H 8.39 N 14.57

(192.25) gef. C 68.78 H 8.46 N 14.51

IR: 3408/3296 cm⁻¹ (NH), 1655 cm⁻¹ (C=O) (IR/KBr)

R_F-Wert = 0.43

NMR (CDCl₃): m 7.1 - 7.4 ppm (5H), 2 breite, konzentrationsabhängige NH, s 1.37 ppm (9H)

N-tert.-Butyl-N'-ortho-biphenyl-harnstoff 6d

1.7 g (10 mmol) ortho-Amino-biphenyl und 1.0 g (10 mmol) tert.-Butylisocyanat wurden in 40 ml Benzol 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die schwach rosafarbene Lösung wurde über Nacht gekühlt. Der entstandene weiße Niederschlag wurde abgesaugt und aus Aethanol/wenig Wasser umkristallisiert.

Ausb. 1.0 g (37%), Schmp. 159 °C

C₁₇H₂₀N₂O ber. C 76.08 H 7.51 N 10.44

(268.35) gef. C 75.86 H 7.67 N 10.49

IR: 3385/3282 cm⁻¹ (NH), 1673/1644 cm⁻¹ (C=O) (IR/KBr)

R_F-Wert = 0.58

NMR (CDCl₃): m 7.0 - 7.9 ppm (9H), s 5.94 ppm (1H) verbreitert,

δ 4.40 ppm (1H) verbreitert, δ 1.30 ppm (9H)

F 4.4 N-tert.-Butyl-N'-phenyl-carbodiimid 9 ¹¹⁰⁾

20 g (100 mmol) N-tert.-Butyl-N'-phenyl-thioharnstoff und 0.4 g (12 mmol) Schwefel wurden 90 min unter kräftigem Rühren zusammen mit 35 g Tegoglätte (feines PbO) unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich unter Abscheidung von PbS sehr schnell dunkel. Nach dem Erhitzen wurde die Lösung gekühlt, von dem PbS/PbO-Gemisch abgetrennt und bis auf ca. 100 ml eingeeengt. Beim Kühlen mit Methanol/Trockeneis fiel nicht-umgesetzter Thioharnstoff aus, der abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde bis zur Trockne eingeeengt und in wenig n-Pentan aufgenommen, mit Methanol/Trockeneis gekühlt und vom restlichen Thioharnstoff abgetrennt. Das Filtrat wurde dann wieder bis zum gelblichen Öl eingedampft. Eine Vakuum-Destillation des Carbodiimids gelang selbst im Ölpumpenvakuum nicht, da schon bei einer Badtemperatur unter 100 °C Polymerisation und Zersetzung einsetzte. Deshalb wurde die fast völlig von Thioharnstoff befreite Lösung des Carbodiimids mehrere h unter Vakuum erwärmt (40 °C), um das n-Pentan zu entfernen. Wie NMR- und IR-Spektren zeigen, ist das Carbodiimid fast völlig rein.

Ausb. 6.0 g gelbliches Öl (35%)

IR: 2115 cm^{-1} (N=C=N, unsymmetrisches Dublett) (IR/Film)

NMR (CDCl₃): δ 6.8 - 7.6 ppm (5H), δ 1.38 ppm (9H)

MS: $m/e = 174$ (M^+)

R_F -Wert = 0.86

F 4.5 Bekannte Photoprodukte bei Bestrahlung der Amidin-

N-oxide 1a bis 1d

N-Phenyl-formanilid 11a ¹¹¹⁾

R_F-Wert = 0.28

N-tert.-Butyl-formanilid 11b bzw. 11d ¹¹²⁾

Gaschromatographisch nachgewiesen

N-Phenylbenzamid 11c ¹¹³⁾

R_F-Wert = 0.14 (EE/Cy = 1/4)

trans-Azobenzol 13b ¹¹⁴⁾

R_F-Wert = 0.80

Phenanthridin-N-oxid 23 ¹¹⁵⁾

R_F-Wert = 0.34

Phenanthridon 25 ⁵⁵⁾

R_F-Wert = 0.21

ortho-Biphenylisocyanat ¹¹⁶⁾

R_F-Wert = 0.86

Carbazol 21

R_F-Wert = 0.70

ortho-Hydroxyazobenzol ¹³⁰⁾

R_F-Wert = 0.75

Azoxybenzol

R_F-Wert = 0.72

N-Formyl-phenylhydroxylamin 41)

$R_F = 0.20$: mit $FeCl_3$ -Lösung entsteht eine tief blau-schwarze Färbung. Weiterhin läßt sich die Verbindung zu dem von G. Waßmuth beschriebenen Aminyloxid oxidieren 41).

Biphenyl, R_F -Wert = 0.82 (reines Cyclohexan)

F 4.6 Umsetzung von N-Phenylimido-äthylester 36 mit
O-Triphenylmethylhydroxylamin 37

1.40 g (5 mmol) O-Triphenylmethylhydroxylamin 37 ¹¹⁷⁾ und
0.75 g (5 mmol) N-Phenylimido-äthylester 36 wurden 2h unter
Rückfluß in 50 ml absolutem Methanol erhitzt. Die Lösung wurde
danach 1 Tag im Eisschrank stengelassen. Die ausgefallenen
weißen Nadeln wurden abgesaugt und aus CH_3OH umkristallisiert.
Ausb. 0.2 g (10%) N,N-Bis-(N-phenyl-methylenamin)-anilin 39
Schmp. 139 - 140 °C

$C_{20}H_{17}N_3$ ber. C 79.87 H 6.0, N 14.06

(299.36) gef. C 79.63 H 6.17 N 14.18

IR (KBr): 1675 cm^{-1} (C=N)

NMR ($CDCl_3$): s 8.17 ppm (2H), m 6.8 - 7.5 ppm (15 H)

Die Mutterlauge wurde bis auf wenige ml eingengt und mehrere
Tage im Eisschrank stengelassen. Die ausgefallenen gelblich-
grünen Nadeln wurden abgesaugt und kurz getrocknet. Eine kleine
Probe wurde NMR-spektroskopisch vermessen.

NMR (D_6 -Aceton): 8.05 ppm (2H, verbr.), m 7.0 - 7.5 ppm (20 H),

(38a) s 6.56 ppm (1H), σ 4.08 ppm (2H), t 1.30 ppm (3H)

Das Additionsprodukt 38a wurde zweimal aus Methanol umkristalli-
siert und anschließend mehrere h im Vakuum bei 40 °C getrock-
net, wobei unter Abspaltung von Äthanol 38b entsteht.

Ausb. 0.7g (35%), Schmp. 149-151 °C (Nadeln)

$C_{16}H_{22}N_2O$ ber. C 87.51 H 5.86 N 7.40

(378.45) gef. C 81.89 H 5.79 N 7.20

IR(KBr): 3402 cm^{-1} (NH), 1642 cm^{-1} (C=N)

NMR ($CDCl_3$): m 7.1 - 7.4 ppm (20 H), s 6.90 ppm (1 H),

s 6.30 ppm (1 H, breit)

F 4.7 N-tert.-Butyl-N'-phenyl-benzamidin 7c (Tab. 5, Vers. 20)

0.242 g (0.9 mmol) N¹-Phenyl-N²-tert.-butyl-benzamidin-N²-oxid 1c, gelöst in 500 ml Cyclohexan p.A., wurden in der Zwangsumlaufapparatur unter Stickstoff 200 min bestrahlt (T₀ 150, Quarzkühlmantel). Die am Ende der Bestrahlung gelbgrün gefärbte Lösung reagierte auf FeCl₃ negativ, d.h. das Amidin-N-oxid 1c hat sich vollständig umgesetzt. Die Lösung wurde im Vakuum bis zum Öl eingedampft und dünnschichtchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel P/UV₂₅₄; Fließmittel: Cv/EE = 4/1; Eluiermittel: Aceton). Die Hauptfraktion (R_F = 0.58) wurde in wenig Aceton im Eisfach gekühlt. Nach zwei Tagen ließen sich weiß-gelbe Kristalle isolieren, die aus Aceton umkristallisiert wurden.

Ausb. 0.060 g 7c; laut NMR-Spektrum des eingeeengten Reaktionsgemisches 82 % , Schmp. 135 °C

MS: m/e = 252 (M⁺)

$C_{17}H_{20}N_2$ ber. C 80.91 H 7.99 N 11.10

(252.35) gef. C 80.60 H 8.08 N 10.78

IR (KBr): 3410 cm^{-1} (NH), 1612/1583 cm^{-1} (C=N)

NMR ($CDCl_3$): m 6.5 - 7.3 ppm (10 H), s 4.3 ppm (1H, verbr.),

s 1.52 ppm (9H)

F 4.8 Bestrahlung des N¹-tert.-Butyl-N²-ortho-biphenyl-
formamidin-N-oxids 1d in Aceton (Tabelle 6, Vers.22)

0.15 g (0.55 mmol) Amidin-N-oxid 1d wurden in 150 ml Aceton p.A. unter Stickstoff im Solidex-Dreihals-Kolben (250 ml) ca. 2 h lang bestrahlt (TQ 150). Am Ende der Bestrahlung ergab die Lösung, in der gaschromatographisch tert.-Butylamin nachgewiesen wurde, keine Farbreaktion mit FeCl₃. Die bestrahlte Lösung wurde dann im Vakuum bis auf wenige ml eingeeengt und gekühlt. Dabei fiel das Phenanthridon 25 aus (65 %, Smp. 296 °C, Lit. ⁵⁵): 291 - 292 °C). Im Reaktionsgemisch ließen sich weiterhin NMR-spektroskopisch N-tert.-Butyl-N'-ortho-biphenyl-harnstoff 6d (8 %) und wahrscheinlich N-tert.-Butyl-N'-ortho-biphenyl-formamidin 7d (6 %) und dünnschichtchromatographisch in Spuren Carbazol 21 (R_F = 0.70), Azoverbindung 13d (R_F = 0.80) und Phenanthridon-N-oxid 23 (R_F = 0.34) nachweisen.

F 4.9 Bestrahlung des Amidinyloxids 2b in Benzol (Isolierung
des N-tert.-Butyl-N'-phenoxy-formamidin 10 ; Tabelle 10,
Versuch 44)

0.5 g (2.5 mmol) Amidin-N-oxid 1b wurden in 400 ml Benzol p.A. gelöst und ca. 10 min mit einem großen Ueberschuß an PbO₂ kräftig gerührt. Die Radikallösung wurde filtriert und in der Zwangsumlaufapparatur unter Stickstoff 164 min lang bestrahlt (Duran 50-Glas-Filter). Die Lösung wurde dann im Vakuum bei 30 °C bis zum Oel eingedampft, in wenig CDCl₃ aufgenommen und NMR-spektroskopisch vermessen. Dabei ließen sich neben 34 % Amidin-N-oxid 1b, 7 % Harnstoff 6b, 35 %

Formamidin 7b und 2 % Carbodiimid 9 12 % einer neuen Verbindung 10 nachweisen. 10 wurde dünnschichtchromatographisch ($EE/Cy = 1/4$; $R_F = 0.57$) abgetrennt und als N-tert.-Butyl-N'-phenoxy-formamidin 10 identifiziert. Die freie Base 10 ließ sich nur als gelbliches Öl erhalten, das in Äther aufgenommen leicht mit HCl-Gas als Hydrochlorid 10.HCl fällbar ist.

Freie Base 10 :

IR (Film): 3380 cm^{-1} (NH), 1660 cm^{-1} (C=N)

NMR (DCCl₄): δ 6.8 - 7.3 ppm (5H), δ 6.84 ppm (1H), δ 1.30 ppm (9H), 1 NH (sehr breit)

Hydrochlorid 10.HCl : Schmp. 159 - 161 °C

$C_{11}H_{17}N_2OCl$	ber.	C 57.70	H 7.49	N 12.25
(228.71)	gef.	C 56.93	H 6.92	N 11.81

MS: $m/e = 192$ ($M^+ - HCl$) IR (KBr): 1690 cm^{-1} (C=N)

NMR (D₂O): δ 8.47 ppm (1H), δ 7.0 - 7.5 ppm (5H), δ 1.44 ppm (9H)

Basische Hydrolyse von 10

ca. 0.1 g der freien Base 10 wurden 1/2 h in einer Mischung von 3 %iger NaOH in Methanol (1 : 1) unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen fiel in geringer Menge ein weißlicher Niederschlag aus, der abfiltriert wurde und dem Massenspektrum nach das H₂O-Additionsprodukt 35 darstellt.

Ausb. 10 mg, Schmp. 186 °C

MS: $m/e = 210$ (M^+)

F 4.10 Bestrahlung des N^1 -Phenyl- N^2 -tert.-butyl-formamidin- N^2 -oxids 1a in Cyclohexen (Versuch 21)

0.5 g (2.5 mmol) Amidin-N-oxid 1a, gelöst in 400 ml frisch destilliertem Cyclohexen + 20 ml Methylenchlorid (zur besseren Löslichkeit von 1a), wurden 11 h unter Reinststickstoff, der über einen Sauerstoffabsorber sauerstofffrei gemacht wurde, in der Zwangsumlaufapparatur bestrahlt (TQ 150, Quarz-Kühlmantel). Ca 1 h vor der Bestrahlung wurde mit dem Stickstoff-Einleiten begonnen. Während der Bestrahlung bildete sich im Bereich des Hochdruckbrenners ein weißlicher Niederschlag, wodurch die Wirksamkeit der Lampe vermindert wurde. Die bestrahlte Lösung wurde anschließend bis zum gelblichen Öl eingeeengt, das auf feuchtem KJ/ Stärke-Papier kein Jod freisetzte; d.h. Hydroperoxide sind in der Lösung nicht enthalten. Das Öl wurde in wenig $CDCl_3$ aufgenommen und NMR-spektroskopisch vermessen, wobei sich 80 % Formamidin 7a nachweisen ließen. Weiterhin konnten im Reaktionsgemisch gaschromatographisch Cyclohexen-1-ol 27 und Cyclohexanepoxid 26 im Verhältnis 30 : 1 nachgewiesen werden.

Gaschromatograph: Perkin-Elmer-900

Trennsäule: SE 52, Länge: 3.6 m, Durchmesser = 1/8 inch,

Säulentemperatur: 90 °C

Cyclohexen-1-ol: R_F = 473 sec

Cyclohexanepoxid: R_F = 405 sec

F 4.11 Bestrahlung des N^1 -Phenyl- N^2 -tert.-butyl-formamidin- N^2 -oxids 1a in Gegenwart von CCl_4 (Isolierung des Hydrochlorids 1aD₄HCl)

1.0 g (5 mmol) Amidin-N-oxid 1a, gelöst in 30 ml gereinigtem THF + 2 ml CCl_4 , wurden in einem 50 ml-Kolben (Duran-Glas) von außen mit dem Hochdruckbrenner TQ 150 ca. 30 min lang unter Rühren bestrahlt. Die Lösung färbte sich schnell durch entstandenes Amidinyloxid 2a tief blau-violett. Gleichzeitig bildete sich ein weißer Niederschlag von 1aD₄HCl, der abfiltriert und aus Benzol umkristallisiert wurde.

Die gleiche Verbindung wurde auch bei Bestrahlung von 1a in Aceton + wenig CCl_4 erhalten, jedoch fiel 1aD₄HCl hier erst beim Abkühlen der bestrahlten Lösung aus.

Ausb. 0.4 g (35%), weiße Nadeln, Schmp. 150 °C

$C_{22}H_{23}N_4O_2Cl$	ber.	C 62.70	H 7.84	N 13.36	Cl 8.67
(420.96)	gef.	C 63.10	H 7.83	N 13.04	Cl 8.40

IR: Tabelle 3 UV: Tabelle 1 MS: m/e = 192

NMR ($CDCl_3$): s 9.20 ppm (3H), s 7.80 ppm (2H), m 7.0 - 7.5 ppm (10 H), s 1.50 ppm (18 H)

F 4.12 Bestrahlung des N^1 -Phenyl- N^2 -tert.-butyl-benzamidin- N^2 -oxids 1c in Gegenwart von CCl_4 (Isolierung des Hydrochlorids 1c₄HCl)

0.04 g (0.15 mmol) Amidin-N-oxid 1c, gelöst in 0.5 ml D_6 -Aceton + 3 Tropfen TMS/ CCl_4 , wurden im NMR-Röhrchen (Duran-Glas) ca. 2 h mit dem Hochdruckbrenner TQ 150 bestrahlt. Die Lösung färbte sich relativ schnell tief blau-

violett durch entstandenes Amidinyloxid 2c. Gleichzeitig bilden sich weiße Kristalle, die abfiltriert und aus Aceton umkristallisiert wurden.

Ausb. 0.02 g (45%), Schmp. 175 °C

C₁₇H₂₁N₂OCl ber. C 66.80 H 6.88 N 9.18

(304.50) gef. C 66.83 H 6.96 N 9.20

IR (KBr): 1582 cm⁻¹ (C=N) MS: m/e = 268 (M⁺ - HCl)

NMR: δ 7.0 - 7.5 ppm (10 H), δ 1.36 ppm (9H) (CDCl₃)

F 4.13 Darstellung der [3-Oxo-indolinylden-2]-amin-N-oxide

57a - 57c nach W.Weiss ⁹⁴⁾

57a : (R¹ = tert.-Butyl) R_F = 0.42

57b : (R¹ = iso-Propyl) R_F = 0.42

57c : (R¹ = Phenyl) R_F = 0.27

57d (R¹ = Methyl)

0.218 g (1 mmol) Amidin-N-oxid 57a, 0.109 g (1.2 mmol) Methylhydroxylamin-Hydrochlorid und 0.122 g (1.2 mmol) Triäthylamin wurden in 30 ml THF ca. 6 h unter Rückfluß gekocht. Der Reaktionsverlauf wird mittels qualitativer Dünnschichtchromatographie verfolgt, wobei ein Fleck (R_F = 0.17, EE/Cy = 4/1) unterhalb der Ausgangsverbindung (R_F = 0.65, EE/Cy = 4/1) entstanden ist. Diese Verbindung, die mit FeCl₃ eine intensive Färbung ergibt, wird dünn-schichtchromatographisch abgetrennt (EE/Cy = 3/2, Eluiermittel: CH₃OH) und als Amidin-N-oxid 57d identifiziert.

Ausb. 0.06 g (35%), Schmp. 208 - 210 °C

IR: Tabelle 13 MS: m/e = 176 (M^+)

NMR (CCl_3): s 4.14 ppm (3H), m 6.8 - 7.9 ppm (4H), 1 breites
NH

ESR (Oxidation von 57d mit PbO_2 in Benzol) ⁹⁴):

$$\begin{aligned} a_{NO}^N &= 5.85 \text{ G}, \quad a_{Azom.}^N = 5.0 \text{ G}, \quad a_{5,7}^H = 2.0 \text{ G}, \quad a_{4,6}^H = 0.8/0.5 \text{ G} \\ a_R^H &= 5.25 \text{ G (3H)} \end{aligned}$$

Darstellung der [2-Oxo-indolinylden-3]-amin-N-oxide 58a - 58d

58a : (R^1 = Methyl, R^2 = Methyl), nach B.Eistert ¹¹⁸)

$$R_F = 0.55 \text{ (EE/Cy = 3/2)}$$

58c : (R^1 = Phenyl, R^2 = H), nach T.Sasaki ¹¹⁹)

$$R_F = 0.53$$

58b : (R^1 = Methyl, R^1 = H)

1.3 g (9 mmol) Isatin und 0.83 g (10 mmol) Methylhydroxylamin-hydrochlorid wurden zusammen mit 0.83 g Natriumacetat in 40 ml Methanol 150 min unter Rückfluß gekocht. Allmählich fallen orangefarbene Nadeln aus. Die heiße Lösung wurde mit 40 ml Wasser versetzt und gekühlt. Die ausgefallenen gelben Nadeln wurden abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert.

Ausb. 1.40 g (90%), Schmp. 211 - 213 °C

$C_9H_8O_2N_2$ ber. C 61.36 H 4.58 N 15.90

(176.17) gef. C 61.29 H 4.55 N 15.91

IR: Tabelle 12 UV: Tabelle 11

MS: m/e = 176 (M^+)

$$R_F = 0.40 \text{ (EE/Cy = 3/2)}$$

58d : (R^1 = ortho-Biphenyl, R^2 = CH_3)

0.9 g (5 mmol) N-Methyl-isatin ¹²⁰⁾ und 0.93 g (5 mmol) ortho-Biphenyl-hydroxylamin ¹⁰⁶⁾ wurden in 30 ml Aethanol 2 h unter Rückfluß gekocht. Beim Kühlen bildete sich ein roter Niederschlag, der aus Aethanol umkristallisiert wurde.

Ausb. 1.5 g (90%), Schmp. 218 - 219 °C

$C_{21}H_{16}N_2O_2$	ber.	C 76.82	H 4.91	N 8.53
(328.35)	gef.	C 76.27	H 4.94	N 8.50

IR: Tabelle 12 UV: Tabelle 11

MS: m/e = 268 (M^+) R_F = 0.43

F 4.14 Isolierung des Spiro-oxaziridins 64a (Tabelle 13, Vers. 57)

0.5 g (2.6 mmol) [2-Oxo-indolinylyliden-3]-amin-N-oxid 57a, gelöst in 500 ml Aceton p.A., wurden 340 min lang in der Zwangsumlaufapparatur unter Stickstoff mit der Hochdrucklampe TQ 150 (Duran 50 - Kühlmantel) bestrahlt. Die Lösung wurde danach eingeeengt, in wenig $CDCl_3$ aufgenommen und NMR-spektroskopisch vermessen, wobei neben 39 % Ausgangsnitron 51 % einer neuen Verbindung 64a nachgewiesen werden konnten. Die $CDCl_3$ -Lösung wurde über Nacht gekühlt, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel, der zum größten Teil aus nicht-umgesetztem Nitron 58a bestand. Beim vorsichtigen Erwärmen auf Zimmertemperatur löste sich das Nitron wieder, während ein grobkristalliner, gelber Niederschlag zurückblieb, der abfiltriert und getrocknet wurde. Diese neue Verbindung wirkte stark oxidierend auf angesäuerte KJ - Lösung.

Ausb. 0.02 g (4%), Schmp. 106 °C (Zersetzung)

IR (KBr): 1726 cm^{-1} (C=O), MS: $m/e = 190$ (M^+)

NMR (C_6D_6): s 2.51 ppm (3H), s 3.08 ppm (3H), m 5.9 - 7.3 ppm (5H)

$R_F = 0.72$

F 4.15 3-Methylimino-1-methyl-isatin 69

Eine Mischung von 3.22 g (20 mmol) N-Methyl-isatin ¹²⁰ und 1.55 g (20 mmol) einer 40 %igen wässrigen Methylamin-Lösung in 20 - 30 ml Aethanol wurden kurz aufgeköcht. Die rote Lösung wurde bis zum Oel eingengt und in wenig $CDCl_3$ aufgenommen. Beim Kühlen fiel eine gelbe Substanz aus, die abfiltriert und aus $CDCl_3$ umkristallisiert wurde. Das Imin zersetzte sich beim Schmelzen und auch beim längeren Stehenlassen.

Ausb. 3.0 g (85%),

IR (KBr): 1715 cm^{-1} (C=O), 1650 cm^{-1} (C=N)

NMR: Tabelle 14

F 4.16 Darstellung der Chinazolin-2.4-dione 67a, 67b, 67c, 67d und 75a

1.3-Dimethyl-chinazolin-2.4-dion 67a

Das Spirooxaziridin 64a sollte auf unabhängigem Wege aus 6.22 g (40 mmol) N-Methyl-isatin ¹²⁰ und Chloramin analog nach E. Schmitz ¹²¹ synthetisiert werden. Hierbei konnte jedoch nur dessen Umlagerungsprodukt, das Chinazolin-2.4-dion 67a, isoliert werden.

Ausb. 1.0 g (14%), weiße Nadeln (aus Aethanol), Schmp. 171°C

$C_{10}H_{10}N_2O_2$ ber. C 63.15 H 5.30 N 14.73

(190.20) gef. C 63.22 H 5.25 N 14.79

IR (KBr): 1654 cm^{-1} (C=O), 1698 cm^{-1} (C=O)

NMR (CCl_4): s 2.88 ppm (3H), s 3.31 ppm (3H), m 6.2 - 7.2
ppm (3H), q 8.22 ppm (1H)

$R_F = 0.45$

3-Methyl-chinazolin-2.4-dion 67b ¹²²⁾

$R_F = 0.44$ (EE/Cy = 3/2)

3-Phenyl-chinazolin-2.4-dion 67c ¹²³⁾

$R_F = 0.39$ (EE/Cy = 3/2)

1-Methyl-3-ortho-biphenyl-chinazolin-2.4-dion 67d

0.5 g (1.6 mmol) Nitron 58d, gelöst in 500 ml Benzol p.A.,
wurden 2 h unter Stickstoff und Duran 50-Glas in der Zwangs-
umlauf-apparatur bestrahlt (TQ 150). Die rotbraune Lösung
wurde dann bis zum Oel eingeeengt und NMR-spektroskopisch
vermessen. Danach wurde die Lösung dünnschicht-chromato-
graphisch aufgearbeitet (Kieselgel P/UV₂₅₄, Fließmittel:
EE/Cy = 3/2, Eluiermittel: Aethanol). Hierbei ließ sich ne-
ben anderen Produkten das Chinazolin-2.4-dion 67d ($R_F = 0.41$)
isolieren.

Ausb. 0.103 g (21%), Schmp. 182 °C (Tabelle 13, Vers. 65)

IR (KBr): 1658 cm^{-1} (C=O), 1702 cm^{-1} (C=O)

MS: m/e = 328 (M^+)

3-tert.-Butyl-chinazolin-2.4-dion 75a

75a ließ sich analog nach H.Ulrich ¹²⁴⁾ aus ortho-Isocyanatobenzoylchlorid und tert.-Butylamin nicht darstellen. Jedoch konnten relevante Mengen an 75a erhalten werden, als eine Lösung des Amidin-N-Oxids 57a (0.5 g auf ca. 1000 ml THF p.A.) unter Stickstoff 70 min mit dem Hochdruckbrenner TQ 150 (Duran 50-Kühlmantel) bestrahlt wurde (Tabelle 16, Versuch 67). Die Lösung wurde danach bei 30 °C eingeeengt, in wenig CDCl₃ aufgenommen und die Ausbeuten NMR-spektroskopisch bestimmt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch dünn-schicht-chromatographisch aufgearbeitet (EE/Cy = 2/3, Eluiermittel: Aethanol). Beim Abkühlen der Fraktion R_F = 0.56 ließen sich 57 mg 75a abtrennen.

Ausb. (isoliert): 0.057 g (11%), Schmp. 194 °C

IR (KBr): 3195 cm⁻¹ (NH), 1656 cm⁻¹ (C=O), 1712 cm⁻¹ (C=O)

MS: m/e = 218 (M⁺)

NMR (D₆-Aceton): m 7.0 - 7.9 ppm (4H), s 5.50 ppm (1H, verbr.),
s 1.71 ppm (9H)

F 4.17 Darstellung der Benzoxazin-4-one 76a, 76b, 76c und des Chinazolin-2.4-dions 75b

2-tert.-Butylimino-3.1-benzoxazin-4-on 76a

analog nach H.Ulrich ¹²⁴⁾

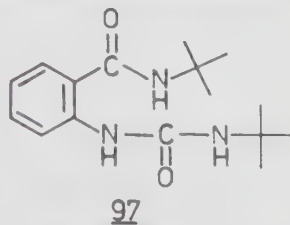
1.8 g (10 mmol) 2-Isocyanatobenzoylchlorid ¹²⁹⁾, gelöst in 5 ml trockenem Benzol, wurden langsam unter Rühren zu einer Lösung von 1.46 g (10 mmol) tert.-Butylamin in 15 ml Benzol

getropft. Die Reaktionslösung erwärmte sich allmählich unter Abscheidung eines gelblichen Niederschlags, der abgesaugt und mit H_2O gewaschen wurde, wobei tert.-Butylamin-hydrochlorid in Lösung geht. Der weiße Niederschlag wurde aus Aethanol umkristallisiert und als N-ortho-tert.-Butyl-benzamid-N'-tert.-butyl-harnstoff 97 identifiziert.

Ausb. 0.52 g (18%)

Schmp. 226 °C

IR (KBr): 3360 und 3320 cm^{-1} (NH),
1688 und 1638 cm^{-1} (C=O)



$C_{16}H_{25}O_2N_3$ ber. C 65.95 H 8.65 N 14.42

(291.38) gef. C 65.58 H 8.77 N 14.58

Die obige Mutterlauge (Benzol/ H_2O) wurde getrennt und die wässrige Phase zweimal mit C_6H_6 extrahiert. Die Benzol-Extrakte wurden vereinigt, über $CaCl_2$ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedampft. Dabei bildete sich ein weißlich-gelber Niederschlag, der zweimal aus Aethanol umkristallisiert wurde. Diese Substanz wurde als 2-tert-Butylimino-3,1-benzoxazin-4-on 76a identifiziert.

Ausb. 0.46 g (21%), Schmp. 133 °C

$C_{12}H_{14}N_2O_2$ ber. C 66.03 H 6.47 N 12.84

(218.3) gef. C 65.56 H 6.54 N 12.75

IR (KBr): 3350 cm^{-1} (NH), 1755 cm^{-1} (C=O), 1640 cm^{-1} (C=N)

MS: m/e = 218 (M^+)

R_F = 0.70 (fluoresziert bei UV-Bestrahlung)

NMR (D_6 -Aceton): m 6.9 - 8.0 ppm (4H), s 6.40 ppm (1H, verbr.)

s 1.50 ppm (9H)

2-Isopropylimino-3.1-benzoxazin-4-on 76b ($R_F = 0.72$, fluoresziert bei UV-Bestrahlung) und 3-Isopropyl-chinazolin-2.4-dion 75b ($R_F = 0.48$)

wurden analog nach H.Ulrich ¹²⁴⁾ aus ortho-Isocyanato-benzoylchlorid und Isopropylamin hergestellt. Nach Abtrennung der beiden obigen Substanzen wurde die benzolische Mutterlauge eingeeengt und in wenig Aethanol aufgenommen, wobei sich die Lösung intensiv rot färbte. Beim Kühlen fiel ein weißer Niederschlag aus, der aus Aethanol umkristallisiert wurde. Dieser neuen Verbindung, die H.Ulrich nicht gefunden hatte, wurde die Struktur 98 zugeordnet.

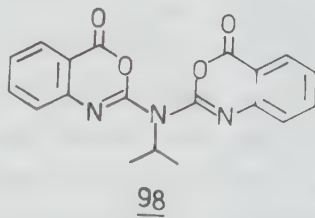
Ausb. 0.15 g (12%)

Schmp. 172 °C

IR (KBr): 1718 cm^{-1} (C=O),

1660 cm^{-1} (C=N)

MS: $m/e = 349$ (M^+)



$C_{15}H_{15}O_4N_3$	ber.	C 65.32	H 4.33	N 12.03
(349.33)	gef.	C 65.33	H 4.99	N 12.06

NMR (DCCl_3): d 1.50 ppm (6H), h 5.00 ppm (1H), m 7.2 - 8.3 ppm (8H),

2-Phenylimino-3.1-benzoxazin-4-on 76c ¹²⁵⁾

$R_F = 0.80$ (fluoresziert bei UV-Bestrahlung)

F 4.18 3-Phenylimino-4.1-benzoxazin-2-on 68c (Tabelle 13, Versuch 63)

0.158 g (1.5 mmol) [2-Oxo-indolinylyliden-3]-amin-N-oxid 58c,

gelöst in 100 ml THF p.A., wurden 148 min im Solidex-Dreihals-Kolben unter Stickstoff bestrahlt (TQ 150). Die bestrahlte Lösung wurde eingeeengt und dünnschicht-chromatographisch getrennt (Kieselgel P/UV₂₅₄, EE/Cy = 3/2, Eluiermittel: Aethanol). Hierbei ließ sich neben anderen Produkten das 4,1-Benzoxazin-2-on 68c ($R_F = 0.70$) isolieren.

Ausb. 0.02 g (12%), Schmp. 214 - 216 °C

$C_{14}H_{10}N_2O_2$ ber. C 70.58 H 4.23 N 11.76

(238.24) gef. C 70.41 H 4.00 N 11.53

IR (KBr): 3300 cm^{-1} (NH), 1682 cm^{-1} (C=O), 1628 cm^{-1} (C=N)

MS: $m/e = 238 (M^+)$

UV (CH₃OH): Schulter bei 310 nm (1000), 260.5 nm (7000),
207.4 nm (18400)

F 4.19 Darstellung und Nachweis der cyclischen Amidine

79a bis 79c

Isatin-2-anil 79c

Zu 1.65 g (10 mmol) Isatinchlorid ¹²⁶⁾, gelöst in 50 ml getrocknetem THF, wurden 1.86 g (20 mmol) Anilin unter gutem Rühren während einer Stunde bei Zimmertemperatur zugetropft. Das ausgefallene Anilin-hydrochlorid wurde abfiltriert und gut mit THF gewaschen. Das dunkelrote Filtrat wurde bei 30 °C bis auf wenige ml eingeeengt und im Eisschrank gekühlt. Nach mehreren Tagen ließ sich ein dunkelroter Niederschlag isolieren, der als Isatin-2,3-dianil (Schmp. 213 -215 °C) identifiziert wurde. Eine dünnschicht-chromatographische Aufarbeitung der Mut-

terlauge (Kieselgel P/UV₂₅₄, Fließmittel: EE/Cy = 2/3, Eluiermittel: THF) ergab 50 mg einer rotbraunen Substanz, die als Isatin-2-anil 79c identifiziert wurde.

Ausb. 0.05 g, Schmp. 122 °C (Lit.: 126 °C)¹²⁷⁾

IR (KBr): 3210 cm⁻¹ (NH), 1739 cm⁻¹ (C=O), 1651 cm⁻¹ (C=N)

MS: m/e = 222 (M⁺)

R_F = 0.72

Die analogen Verbindungen 79a (R¹ = tert.-Butyl) und 79b (R¹ = iso-Propyl), die wie 79c eine rot-violette Farbe in Lösung und auch auf dem Dünnschicht-chromatogramm besitzen, zersetzten sich beim Isolieren. Das Isatin-2-tert.-butyl-imin 79a konnte dünnschicht-chromatographisch (R_F = 0.65) und NMR-spektroskopisch (Tautomerengemisch: δ , tert.-Butyl, CDCl₃ = 1.38 und 1.26 ppm) nachgewiesen werden, während das Isatin-2-isopropyl-imin 79b nur dünnschicht-chromatographisch (R_F = 0.63) nachgewiesen werden konnte.

F 4.20 N¹-(2-carbomethoxy)phenyl-N²-tert.-butyl-formamidin-N²-oxid 84a (Tabelle 16, Versuch 73)

1.0 g (4.6 mmol) Amidin-N-oxid 57a, gelöst in 500 ml CH₃OH p.A., wurden 1540 min lang unter Stickstoff in der Zwangsumlauf-Apparatur bestrahlt (TQ 150, Quarz-Kühlmantel). Danach wird die Lösung im Vakuum eingedampft und dünnschicht-chromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel P/UV₂₅₄, Fließmittel: EE/Cy = 3/2, Eluiermittel: Methanol), wobei sich 0.55 g 84a (R_F = 0.0) isolieren ließen. 84a wurde aus Benzol umkristallisiert.

Ausb. (isoliert): 0.55 g (50%),

Schmp. 180 - 182 °C (Lit.: 180 - 183 °C) ⁹⁴⁾

84a läßt sich zum entsprechenden Amidinyloxid mit PbO₂ in Benzol oxidieren, das die von W.Weiss ⁹⁴⁾ angegebenen Kopplungskonstanten besitzt.

Literaturverzeichnis

- 1) G.R.Delpierre, M.Lamchen, Quarterly Reviews 19, 329 (1965)
- 2) J.Hamer, A.Macaluso, Chem.Rev. 64, 473 (1964)
- 3) R.Huisgen, H.Seidl, I.Brüning, Chem.Ber. 102, 1102 (1969)
- 4) D.St.C.Black, Aust.J.Chem. 26, 2177 (1973)
- 5) R.Bonnett, R.F.C.Brown, V.M.Clark, J.O.Sutherland, Sir A.Todd, J.Amer.Chem.Soc. 81, 2094 (1959)
- 6a) F.Angolini, R.Bonnet, Canad.J.Chem. 40, 181 (1962)
- 6b) W.Rundel, Methoden der Organ.Chemie (Houben-Weyl), 4.Aufl., Bd. 10/4, S. 309-448
- 7) G.G.Spence, F.C.Taylor, O.Buchardt, Chem.Rev. 70, 231 (1970)
- 8) I.Alessandri, Chem.Abstr. 5, 276 (1911)
- 9) J.S.Splitter, M.Calvin, J.Chem.Soc. 30, 3427 (1965)
- 10) D.St.C.Black, A.B.Boscacci, J.C.S. Chem.Comm. 129 (1974)
- 11) K.Koyano, I.Tanaka, J.Phys.Chem. 69, 2545 (1965)
- 12) L.S.Kaminsky, M.Lamchen, J.Chem.Soc. (C), 2295 (1965)
- 13) J.S.Splitter, M.Calvin, J.Org.Chem. 23, 651 (1958)
- 14) M.Colonna, Gazz.Chim.Ital. 91, 34 (1961)
- 15) H.Shindo, B.Umezawa, Chem.Pharm.Bull.(Tokyo) 10, 492 (1962)
- 16) J.S.Splitter, M.Calvin, Tetrahedron Letters 3995 (1970)
- 17) E.Meyer, G.W.Griffin, Ang.Chem. 79, 648 (1967)
- 18) J.S.Splitter, M.Calvin, Tetrahedron Letters 1445 (1965)
- 19) H.G.Aurich, Chem.Ber. 98, 3917 (1965)
- 20) H.G.Aurich, Chem.Ber. 101, 1761 (1968)
- 21) H.G.Aurich, W.Dersch, H.Forster, Chem.Ber. 106, 2854 (1973)
- 22) M.Yamakawa, T.Kubota, H.Akazawa, Theoret.Chim.Acta 15, 244 (1969)
- 23) T.Kubota, M.Yamakawa, Bull.Chem.Soc.Japan 36, 1564 (1963)

- 24) K.Koyano, H.Suzuki, Y.Mori, I.Tanaka, Bull.Chem.Soc.
Japan 43, 3582 (1970)
- 25) L.S.Kaminsky, M.Lamchen, J.Chem.Soc.(B), 1085 (1968)
- 26) T.Kubota, M.Yamakawa, Y.Mori, Bull.Chem.Soc.Japan 36, 1552
(1963)
- 27) J.N.Murrell, "Elektronenspektren Organischer Moleküle",
BI-Hochschultaschenbuch, Bd. 250/250a
- 28) Winterfeldt et.al., Chem.Ber. 102, 2336 (1969)
- 29) K.Koyano, H.Suzuki, Tetrahedron Letters 1859 (1968)
- 30) K.Koyano, H.Suzuki, Bull.Chem.Soc.Jap. 42, 3306 (1969)
- 31) Chr.Reichardt, "Lösungsmittelleffekte in der Organ.Chemie",
Chem.Taschenbücher, Verlag Chemie, Bd.4, S.162
- 32) H.Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart,
1973
- 33) D.R.Boyd, W.B.Jennings, R.Spratt, Chem.Comm. 745 (1970)
- 34) W.Grahn, Diss.Marburg 1971, S.80
- 35) D.H.Williams, J.Fleming, "Spektroskopische Methoden in
der Organ.Chemie, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 2.Aufl.
(1971)
- 36) A.R.Forrester, R.H.Thomson, Spektrochimica Acta 19, 1481
(1963)
- 37) N.B.Colthup, L.H.Daly, S.E.Wiberley, "Introduction to
Infrared and Raman-Spectroscopy", A.P., New York + London, 1964
- 38) J.Thesing, W.Sirrenberg, Chem.Ber. 92, 1748 (1959)
- 39) P.Höhlein, Diss.Marburg 1974
- 40) H.G.Aurich, Habilitationsschrift Marburg 1966
- 41) G.Waßmuth, Diss.Marburg 1974
- 42) K.Shinzawa, I.Tanaka, J.Phys.Chem. 68, 1205 (1964)

- 43a) W.D.Emmons, J.Amer.Chem.Soc. 78, 6208 (1956)
- 43b) F.Schmitz, "Dreiringe mit zwei Heteroatomen", Springer-Verlag, Berlin 1967
- 44) R.K.Smalley, H.Suschitzky, Chem. and Ind. 17, 1338 (1970)
- 45) Y.Kobayashi, Bull.Chem.Soc.Japan 46, 3467 (1973)
- 46) K.Koyano, I.Tanaka, J.Phys.Chem. 69, 2445 (1965)
- 47) J.S.Splitter, T.-M. Su, H.Ono, M.Calvin, J.Amer.Chem.Soc. 93, 4075 (1971)
- 48) H.Ono, J.S.Splitter, M.Calvin, Tetrahedron Letters 4107 (1973)
- 49) D.St.C.Black, J.B.Bapat, Aust.J.Chem. 21, 2507 (1968)
- 50) R.B.Woodward, R.Hoffmann, Ang.Chemie 81, 797 (1969)
- 51) A.Mannschreck, W.Seitz, persönliche Mitteilung
- 52) D.St.C.Black, K.G.Watson, Aust.J.Chem. 26, 2505 (1973)
- 53) W.Rundel, "Methoden der Organ.Chemie" (Houben-Weyl), 4.Aufl. Bd. 10/4, S.449-472
- 54) A.R.Forrester, M.M.Ogilvy, R.H.Thomson, J.C.S. Chem. Comm. 483 (1972)
- 55) Taylor, Kalenda, J.Amer.Chem.Soc. 76, 1699 (1954)
- 56) E.C.Taylor, G.G.Spence, Chem.Comm. 767 (1966)
- 57) H.G.Aurich, H.-G.Scharpenberg, Chem.Ber. 106, 1881 (1973)
- 58) J.S.Swenton, Tetrahedron Letters 2855 (1967)
- 59) I.S.Kaminsky, M.Lamchen, J.Chem.Soc. (C) 2295 (1966)
- 60) A.Albini, G.F.Bettinetti, S.Pietra, Tetrahedron Letters 3657 (1972)
- 61) T.Tsuchiya, H.Arai, H.Itoeta, Tetrahedron Letters 2579 (1971)
- 62) A.Albini, G.F.Bettinetti, S.Pietra, J.Chem.Soc., Perkin II, 342 (1974)
- 63) V.I.Stenberg, J.E.Schiller, J.Org.Chem. 38, 2566 (1973)

- 64) N.J.Turro, "Molecular Photochemistry", W.A.Benjamin Inc.,
New York/Amsterdam 1967
- 65) O.Buchardt et. al., J.Amer.Chem.Soc. 95, 7402 (1973)
- 66) T.Tsuchiya, H.Arai, H.Igeta, Tetrahedron Letters 2747 (1969)
- 67) D.M.Jerina, D.R.Boyd, J.W.Daly, Tetrahedron Letters 457 (1970)
- 68) G.M.Gurria, G.H.Posner, J.Org.Chem. 38, 2419 (1973)
- 69b) G.O.Schenck et. al., Liebig's Ann.Chem. 674, 93 (1964)
und 687, 26 (1965)
- 69a) K.Gollnick, Advan.Photochem. 6, 1 (1968)
- 70) H.G.Aurich, F.Bär, Chem.Ber. 101, 1770 (1968)
- 71) H.G.Aurich, H.Forster, A.Lotz, W.Weiss, Chem.Ber. 106, 2832
(1973)
- 72) A.L.Bluhm, J.Weinstein, J.Org.Chem. 37, 1748 (1972)
- 73) E.G.Jansen, Acc.Chem.Res. 4, 31 (1971)
- 74) A.L.Bluhm, J.Weinstein, J.Amer.Chem.Soc. 92, 1444 (1970)
- 75) E.Schwerzell, R.A.Caldwell, J.Amer.Chem.Soc. 95, 1382 (1973)
- 76) D.R.Boyd, J.Björge, D.C.Neill, J.C.S. Chem.Comm. 478 (1974)
- 77) W.D.Emmons, J.Amer.Chem.Soc. 79, 5739 (1957)
- 78) J.Thesing, W.Sirenberg, Chem.Ber. 91, 1978 (1959)
- 79) A.R.Forrester, J.M.Hay, R.H.Thomson, "Organic Chemistry
of Stable Free Radicals", Academic Press, London +
New York 1968, S.220
- 80) L.Call, E.F.Ullman, Tetrahedron Letters 961 (1973)
- 81) H.G.Aurich, W.Dersch, H.Forster, Chem.Ber. 106, 2854 (1973)
- 82) C.H.J.Wells, "Introduction to Molecular Photochemistry",
Chapman and Hall, London 1972
- 83) E.F.Ullman, L.Call, S.S.Tseng, J.Amer.Chem.Soc. 95, 1677
(1973)

- 84) "Organikum", VEB-Verlag d. Wissenschaften Berlin 1967, 66.Aufl., S. 141 und S.157
- 85) J.F.W.Keana, R.J.Dinerstein, F.Baitis, J.Org.Chem. 36, 209 (1971)
- 86) D.F.Bowman, T.Gillan, K.U.Ingold, J.Amer.Chem.Soc. 93, 6555 (1971)
- 87) R.M.Roberts, J.Amer.Chem.Soc. 71, 3848 (1949)
- 88) T.S.Dobashi, E.J.Grubbs, J.Amer.Chem.Soc. 95, 5070 (1973)
- 89) W.Ahrens, K.Wieser, A.Berndt, Tetrahedron Letters 3141 (1973)
- 90) H.G.Aurich, W.Dersch, Zeitschrift für Naturforschung 28b, 525 (1973)
- 91) W.Ahrens, Diplomarbeit Marburg 1973
- 92) H.G.Aurich, W.Weiss, Chem.Ber. 106, 2408 (1973)
- 93) T.Sasaki, M.Takahashi, Bull.Chem.Soc.Japan 41, 1967 (1968)
- 94) W.Weiss, Diss. Marburg 1973
- 95) B.Eistert, R.Müller, H.Selzer, E.-A. Hackman, Chem.Ber. 97, 2460 (1964)
- 96) J.Björge, D.R.Boyd, J.Chem.Soc., Perkin II, 1575 (1973)
- 97) A.Mannschreck, H.A.Staaab, Liebig's Ann.Chem. 708, 36 (1967)
- 98) D.A.Nelson, R.L.Atkins, Tetrahedron Letters 5197 (1967)
- 99) J.H.Bowie, P.F.Donaghue, H.J.Rodda, J.Chem.Soc. (B) 1122 (1969)
- 100) L.Leupold, H.Musso, J.Vicar, Chem.Ber. 104, 40 (1971) et loc. cit.
- 101) C.Lohse, J.C.S., Perkin II, 229 (1972)
- 102) D.R.Eckroth, R.H.Squire, J.Org.Chem. 36, 224 (1971)
- 103) D.St.C.Black, A.B.Boscacci, J.C.S. Chem.Comm. 129 (1974)
- 104) D.Döpp, Tetrahedron Letters 3215 (1972)

- 105) M.Colonna, M.Poloni, Ann.Chim. (Roma) 63, 5 (1973)
- 106) W.J.Mijs, S.E.Stoekstra, R.M.Ulman, E.Harringa, Recueil 77, 746 (1958)
- 107) H.Freitag et.al., "Methoden der Organ.Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 11/2, S.78
- 108) R.M.Roberts, J.Amer.Chem.Soc. 71, 3848 (1949)
- 109) R.N.Lacey, J.Chem.Soc. 1633 (1960)
- 110a) S.Hünig et.al., Liebig's Ann.Chem. 579, 77 (1953)
- 110b) S.Hünig et.al., ebenda 579, 87 (1953)
- 111) Wallach, Wüsten, Chem.Ber. 16, 145 (1883)
- 112) J.J.Ritter, J.Kalisch, J.Amer.Chem.Soc. 70, 4048 (1948)
- 113) "Organikum", siehe Zitat 84, S.396
- 114) Merz, B.Coray, Ber.Deut.Chem.Ges. 4, 982 (1871)
- 115) P.Mamalis, V.Petrow, J.Chem.Soc. 15, 703 (1950)
- 116) H.Fraenkel-Conrat, H.S.Oleott, J.Amer.Chem.Soc. 66, 845 (1944)
- 117) W.B.Lutz, J.Org.Chem. 36, 3825 (1971)
- 118) B.Eistert, Chem.Ber. 97, 2469 (1964)
- 119) H.Rupe, Helv.Chim.Acta 7, 560 (1974)
- 120) M.Kohn, A.Ostersetzer, Monatshefte Chem. 34, 789 (1913)
- 121) F.Schmitz, R.Ohme, D.Murawski, Chem.Ber. 98, 2516 (1965)
- 122) L.Capuano, M.Zander, Chem.Ber. 101, 3671 (1968)
- 123) C.D.Hund, C.M.Buess, L.Bauer, J.Org. Chem. 19, 1440 (1959)
- 124) H.Ulrich, B.Tucker, A.A.R.Savigh, J.Org.Chem. 32, 4052 (1967)
- 125) J.C.Sheehan, G.D.Daves Jr., J.Org.Chem. 29, 3599 (1964)
- 126) E.J.Moricani, J.J.Murray, J.Org.Chem. 29, 3580 (1964)
- 127) R.Pummerer, Chem.Ber. 44, 338 (1911)

- 128) E.Wille, W.Lüttke, Chem.Ber. 106, 3240 (1973)
- 129) Y.Iwakura, K.Uno, S.Kang, J.Org.Chem. 31, 145 (1966)
- 130) S.Oae, T.Fukumoto, M.Yamagami, Bull.Chem.Soc. Japan
36, 601 (1963)
- 131) H.Mauser, Zeitschrift f. Naturf. 23b, 1021 (1968)

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. H.G. Aurich,

unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand,
danke ich herzlich für seine freundliche Unterstützung
und das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Lebenslauf

Am 26. Juli 1944 wurde ich als Sohn des Landwirts Richard Grigo und seiner Ehefrau Charlotte Grigo, geb. Chlench, in Woinen, Ostpreußen, geboren. Seit September 1945 wohnen wir in Norddeutschland. Dort besuchte ich von Ostern 1951 bis März 1955 die Volksschule in Brunsmark, Krs. Herzogtum Lauenburg, anschließend die Lauenburgische Gelehrtenschule in Ratzeburg, an der ich am 18. Februar 1964 die Reifeprüfung ablegte. Von April 1964 bis März 1966 leistete ich meinen Wehrdienst ab.

Im Sommersemester 1966 begann ich mit dem Chemiestudium an der Philipps-Universität Marburg/L. :

Im Mai 1968 bestand ich die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Oktober 1970 die Diplomchemiker-Hauptprüfung. Von November 1970 bis Februar 1972 fertigte ich meine Diplomarbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. G. Aurich am Institut für Organische Chemie der Philipps-Universität Marburg/L. an.

Unter seiner Leitung entstand auch die vorliegende Arbeit von März 1972 bis Dezember 1974. Seit April 1973 bin ich Inhaber eines Graduiertenstipendiums des Landes Hessen.

Am 9. November 1973 habe ich die Studentin Karin Dücker geheiratet.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Aurich, Bär, Berndt, Dehnicke, Dimroth, Försterling, R. W. Hoffmann, Kirmse, Klamburg, Kuhn, Maier, Mahr, Musso, Nöth, Perst, Pfeil, Reichardt, Schäfer, G. Schmid, Schweig, Stork, Seelig, Walcher.

